



HAL
open science

Synthèse frittage et étude du comportement mécanique endommageable de phases MAX - Ablation vers la formation de phases MXenes

Elise Hugon

► **To cite this version:**

Elise Hugon. Synthèse frittage et étude du comportement mécanique endommageable de phases MAX - Ablation vers la formation de phases MXenes. Matériaux. Université de Limoges, 2022. Français. NNT : 2022LIMO0040 . tel-03669057

HAL Id: tel-03669057

<https://theses.hal.science/tel-03669057>

Submitted on 16 May 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Limoges

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique
(SIMME)**

Institut de Recherche sur les Céramiques

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

Elise Hugon

Le 25 mars 2022

**Synthèse, frittage et étude du comportement mécanique
endommageable de phases MAX - Ablation chimique vers la
formation de phases MXènes**

Thèse dirigée par Thierry CHOTARD

Co-encadrée par Olivier RAPAUD et Romain LUCAS

JURY :

Rapporteurs

M. Thierry OUISSE, Professeur, LMGP, INP Grenoble, **Président du jury**

M. Yann LECONTE, Ingénieur de Recherche CEA, CEA Saclay

Examineurs

Mme. Sylvie BONNAMY, Directrice de recherche, ICMN, Université d'Orléans

M. Thierry CHOTARD, Professeur, IRCER, Université de Limoges

M. Olivier RAPAUD, Maître de conférences, IRCER, Université de Limoges

M. Romain LUCAS, Maître de conférences, IRCER, Université de Limoges





Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Remerciements

Ces travaux de thèse, dont les résultats sont rapportés dans ce manuscrit, ont été réalisés au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR CNRS 7315) à Limoges.

Je tiens à remercier dans un premier temps Monsieur Philippe THOMAS, directeur de l'IRCER, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire pour ces trois années de thèse.

J'adresse ensuite mes remerciements à Monsieur Thierry OUISSE, Professeur au LMGP à Grenoble, qui a accepté de présider le jury et qui a également rapporté ces travaux de thèse. Je remercie également Monsieur Yann LECONTE, Ingénieur de Recherche au CEA de Saclay, pour avoir évalué ces travaux en qualité de rapporteur. Je remercie enfin Madame Sylvie BONNAMY, Directrice de recherche à l'ICMN à Orléans, pour avoir accepté d'examiner ces travaux.

Je profite de ce moment pour remercier très chaleureusement mes encadrants de thèse pour leur présence et leurs conseils avisés au cours de ces trois ans. Tout d'abord, Thierry CHOTARD, en tant que Directeur de thèse : merci de m'avoir accompagnée en partageant avec moi tes connaissances sur le comportement mécanique des matériaux. Un grand merci à Olivier RAPAUD : bien sûr pour la qualité de ton encadrement et tes nombreuses heures passées à m'aiguiller mais également pour tes qualités humaines, ta bienveillance et ton soutien indéfectible. Merci également à Romain LUCAS, pour ton aide dans les synthèses par voie liquide et tes idées inépuisables. Quels qu'aient été les soucis rencontrés, je ne me suis jamais sentie seule et je vous en reste très reconnaissante.

Je remercie également Olivier RAPAUD et Paule DENOIRJEAN pour leur encadrement en tant que tuteurs pédagogiques lors de ma mission d'enseignement au sein de l'Institut Universitaire de Technologie du Limousin. Merci pour vos conseils et votre confiance tout au long de cette mission. Je tiens à remercier également ici l'équipe du SCIENTIBUS pour m'avoir accueillie chaleureusement dès ma 1^{ère} année de thèse. Merci à Fred LOURADOUR et Dominique PAGNOUX et à toute l'équipe, pour leur bonne humeur contagieuse.

J'adresse mes sincères remerciements aux personnes m'ayant aidée à mener à bien ces expérimentations : Marion VANDENHENDE pour ton aide lors des essais SPS (et des réparations...); Julie CORNETTE pour toutes les journées passées à réaliser l'ablation HF de mes poudres; Éloïse HYVERNAUD, Patrice DUPORT et Yann LAUNAY pour votre aide concernant toutes les observations microscopiques. Un grand merci également à Guillaume BABULE, Richard MAYET, Pierre CARLES, Marina SOUSTRE, Séverine BARCINA, Émeline



RENAUDIE, Etienne LABORDE, Geoffroy RIVAUD et Nicolas LE SAUSSE. J'en profite également pour remercier chaleureusement Yves CHAMPAVIER, de la plateforme BISCEM pour les résultats en spectroscopie de RMN et pour l'aide à l'interprétation des spectres obtenus.

Je remercie ensuite tous mes collègues, et amis, pour avoir rendu ces années au laboratoire bien plus joyeuses ! Mention spéciale au « célèbre » bureau RB064 : Mégane, pour m'avoir accompagnée toutes ces années depuis la L3 et m'avoir toujours soutenue ; Dylan, pour les meilleures soirées jeux du monde ; Mickaël, pour les pause-café (bien méritées) et ton aide pour toutes les questions scientifiques ; Arthur, pour tous les débats au bureau (tous pertinents), Martin (adopté en chemin) et, d'avant, Gaëlle. Merci à tous pour votre soutien et votre amitié au cours de ces années : Camille P, Mariana T, Lucas, Lucille, Andréas, Claire, Marine, Mariana M, Maxime B, Céline, Maxence, Elvira, Boris, Laura, Daniel PF et bien sûr ceux qui sont déjà partis vers de nouveaux horizons : Charlène, Léna, Vincent, Alice et Tiphaine... Merci à vous pour tous ces bons moments !

Merci à Camille V, pour ta présence depuis (quasi) toujours et pour toutes les heures passées au téléphone. Merci à Simon, pour ton soutien et tes encouragements (et pour ton aide sur Inkscape : les schémas de ce manuscrit ne seraient pas aussi beaux sans toi).

Pour finir, merci à ma famille : mes parents, mes grands-parents, mes frères et Marie, pour leur présence et leur soutien inconditionnel, depuis bien plus que ces trois dernières années.

Table des matières

Introduction générale.....	29
Chapitre I. Chapitre bibliographique.....	35
I.1. Introduction	35
I.2. Présentation des phases MAX.....	35
I.2.1. Origines	35
I.2.2. Structure cristallographique.....	36
I.2.3. Propriétés des phases MAX.....	39
I.2.3.1. Propriétés thermiques.....	40
I.2.3.2. Propriétés électriques	41
I.2.3.3. Résistance à l'oxydation	42
I.2.3.4. Propriétés mécaniques.....	45
I.2.4. Choix des phases MAX d'intérêt.....	46
I.3. Synthèse des phases MAX	50
I.3.1. Description thermodynamique	50
I.3.1.1. Système Ti-Al-C	50
I.3.1.2. Système Zr-Al-C	53
I.3.1.3. Système Hf-Al-C.....	54
I.3.1.4. Stabilité des phases MAX	55
I.3.2. Méthodes de synthèse	57
I.3.2.1. Poudres et massifs.....	57
I.3.2.1.1. Premières synthèses	57
I.3.2.1.2. Frittage naturel	59
I.3.2.1.3. Four à arc.....	61
I.3.2.1.4. Spark Plasma Sintering	62
I.3.2.2. Synthèse par voie liquide	64
I.3.2.2.1. Principe de la voie PDC	65
I.3.2.2.2. Vers la synthèse des phases MAX	67
I.4. Nouvelles phases lamellaires : les phases MXènes.....	69
I.4.1. Synthèse à partir des phases MAX	69
I.4.2. Propriétés et applications.....	76
I.4.2.1. Stockage de l'énergie	76
I.4.2.2. Stockage de l'hydrogène	77
I.4.2.3. Catalyse.....	77
I.4.2.4. Propriétés optiques	77
I.4.2.5. Propriétés mécaniques.....	79
I.5. Démarche expérimentale	80
Chapitre II. Matériaux et méthodes : synthèse des phases MAX et MXènes	87
II.1. Introduction.....	87
II.2. Techniques de caractérisations	87
II.2.1. Granulométrie.....	87
II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	88
II.2.2.1. Paramètres d'analyse	88



II.2.2.2. Traitements Rietveld des diffractogrammes	89
II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	89
II.2.4. Microscopie électronique en transmission (MET)	90
II.2.5. Détermination des densités apparentes	91
II.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	92
II.2.7. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	93
II.3. Synthèse des phases MAX	93
II.3.1. Synthèse par voie poudre	94
II.3.1.1. Poudres utilisées pour les synthèses	94
II.3.1.1.1. Caractéristiques des poudres utilisées	94
II.3.1.1.2. Mélange initial	95
II.3.1.2. Techniques de synthèse	96
II.3.1.2.1. Frittage réactif	96
II.3.1.2.2. Four à arc	97
II.3.1.2.3. Spark Plasma Sintering (SPS)	97
II.3.2. Synthèse par une voie exploratoire : voie PDC	99
II.3.2.1. Montage de synthèse	99
II.3.2.2. Réactifs utilisés	100
II.3.2.2.1. Précurseurs du métal de transition (titane et zirconium)	100
II.3.2.2.2. Précurseurs d'aluminium	101
II.3.2.2.3. Solvant de synthèse	102
II.3.2.3. Protocole et paramètres de synthèse étudiés	102
II.3.2.4. Traitements thermiques	104
II.3.2.4.1. Pyrolyse	105
II.3.2.4.2. Traitement à haute température	105
II.4. Frittage des phases MAX	106
II.4.1. Poudre commerciale	106
II.4.2. Frittage par SPS	107
II.5. Synthèse des phases MXènes : protocole de l'attaque chimique	107
Chapitre III. Optimisation des paramètres de synthèse pour l'obtention des phases MAX ..	113
III.1. Introduction	113
III.2. Synthèse par four à arc	113
III.2.1. Système Ti-Al-C	114
III.2.1.1. Ajustement de l'intensité électrique du générateur	114
III.2.1.2. Ajustement du temps et de la puissance	117
III.2.2. Système Zr-Al-C	119
III.2.2.1. Utilisation de la poudre de zirconium Cerac	120
III.2.2.2. Utilisation de la poudre de zirconium Riedel-de-Haën	123
III.2.3. Système Hf-Al-C	125
III.2.3.1. Ajustements sur le mélange de poudres initial	126
III.2.3.2. Étude des paramètres électriques de la synthèse	127
III.3. Synthèse par frittage réactif	129
III.3.1. Utilisation d'un cycle à deux étapes	129
III.3.2. Système Ti-Al-C	131



III.3.2.1. Ajustement de la composition du mélange initial	131
III.3.2.2. Optimisation de la température et du temps de palier	132
III.3.2.3. Optimisation de la composition du mélange initial.....	137
III.3.3. Système Zr-Al-C	140
III.3.4. Système Hf-Al-C	144
III.4. Synthèse assistée par SPS.....	146
III.4.1. Système Ti-Al-C	146
III.4.1.1. Détermination de la durée des paliers pour un cycle sous pression	146
III.4.1.2. Influence de la pression.....	149
III.4.1.3. Ajustement de la température et du temps de palier pour les synthèses non précompactées et sans pression	154
III.4.2. Système Zr-Al-C	160
III.4.2.1. Influence de la précompaction préalable.....	160
III.4.2.2. Détermination de la température et du temps des deux paliers.....	161
III.4.3. Système Hf-Al-C	167
III.4.3.1. Influence de la précompaction préalable.....	167
III.4.3.2. Influence de la température et du temps des deux paliers.....	168
III.5. Conclusion	172
Chapitre IV. Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX.....	179
IV.1. Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques.....	179
IV.1.1. Méthodologie suivie	180
IV.1.2. Caractérisation des réactifs	184
IV.1.2.1. Précurseurs du métal de transition	184
IV.1.2.1.1. Dichlorure de zirconocène.....	184
IV.1.2.1.2. Dichlorure de titanocène	188
IV.1.2.2. Précurseurs de l'aluminium.....	191
IV.1.3. Synthèse dans le système Zr-Al-C.....	195
IV.1.3.1. Optimisation du protocole de synthèse	196
IV.1.3.2. Influence de la nature du précurseur en aluminium.....	200
IV.1.3.3. Influence du temps de réaction	202
IV.1.4. Synthèse dans le système Ti-Al-C	208
IV.1.5. Conclusion	215
IV.2. Ablation chimique de Ti_2AlC et caractérisations de la phase MXène Ti_2C obtenue	218
IV.2.1. Utilisation d'acide fluorhydrique.....	219
IV.2.1.1. Influence de la concentration d'acide	219
IV.2.1.2. Influence du temps de traitement pour une concentration de 10%	228
IV.2.2. Utilisation de sels fluorés.....	232
IV.2.2.1. Influence de la quantité de solution acide	232
IV.2.2.2. Influence du temps de traitement	237
IV.2.3. Conclusion	241
Chapitre V. Frittage et caractérisation du comportement mécanique endommageable des phases MAX.....	245



V.1. Étude bibliographique du comportement sous contrainte mécanique des phases MAX	245
V.1.1. Mécanismes de dissipation d'énergie	246
V.1.1.1. Mouvements de dislocation	246
V.1.1.2. Théorie des Kink-Bands	247
V.1.1.3. Modèle de Poon : influence des microfissures	251
V.1.1.4. Modèle de Jones : influence de l'orientation des grains.....	252
V.1.2. Influence de la température	254
V.1.3. Influence de la composition et de la microstructure	256
V.1.3.1. Influence de la présence de phases secondaires	256
V.1.3.2. Influence de la taille des grains	257
V.1.3.3. Influence de la porosité	259
V.2. Méthodes de caractérisation mécanique	260
V.2.1. Caractérisation des propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore au contact	262
V.2.2. Essais de flexion 4 points et couplage avec l'émission acoustique	263
V.3. Frittage des phases MAX.....	269
V.4. Influence de la composition et de la microstructure sur le comportement mécanique endommageable des phases MAX.....	274
V.4.1. Influence de la proportion des phases MAX.....	274
V.4.2. Impact de la porosité	285
V.5. Conclusion	293
Conclusion générale	299
Références bibliographiques	305



Table des illustrations

Figure 1 : Structure des phases MAX (a) 211 (b) 312 et (c) 413 [13]	36
Figure 2: Fractographie par MEB d'un échantillon riche en phase MAX (obtenu dans ces travaux).....	37
Figure 3: Structures cristallines selon le plan (1120) des différents types de phases MAX....	38
Figure 4 : Éléments ayant été incorporés dans les phases MAX (M en gris, A en orange et X en rouge), avec ou sans substitution, adapté de [8]	39
Figure 5 : Coefficients de dilatation thermiques de quelques phases MAX, céramiques et métaux	40
Figure 6 : Conductivité thermique de quelques phases MAX entre 200 et 1600 K [27]	41
Figure 7 : Résistivité électrique, déterminée expérimentalement, de quelques phases MAX et de Ti entre 5 et 1000 K [13]	42
Figure 8 : Représentation A. du gain de masse ($\Delta W/A$), B. de $(\Delta W/A)^2$ et C. de $(\Delta W/A)^3$ en fonction du temps [30]	43
Figure 9 : Schéma de la formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un matériau de Ti_2AlC , selon Cui <i>et al.</i> [35]	45
Figure 10 : A. Diagramme de phase du système Ti-Al pour $P = 1$ atm [68] et B. Diagramme de phase du système Ti-C pour $P = 1$ atm [69]	51
Figure 11 : Section isotherme Ti-Al-C calculée à 1300 °C et pour $P = 1$ atm, basée sur [71]	52
Figure 12 : A. Diagramme binaire Zr-Al à $P = 1$ atm, à partir de [73] et B. diagramme binaire Zr-C à $P = 1$ atm, à partir de [74]	53
Figure 13 : A. Diagramme binaire calculé Hf-Al à $P = 1$ atm, partir de [75] et B. Diagramme binaire calculé Hf-C à $P = 1$ atm, partir de [76]	54
Figure 14 : Proportion des aires de pics des phases présentes dans l'échantillon en fonction de la température [103]	60
Figure 15 : Diffractogrammes A. des produits frittés à 1100 °C avec le mélange de départ $Ti:Al:C = 2:n:1$ pour $n = 1,0, 1,1, 1,2$ et $1,3$ et B. des produits frittés à différentes températures pour une composition de départ de $Ti:Al:C = 2:1,2:1$ [111]	63
Figure 16 : Différentes étapes du processus de transformation des précurseurs moléculaires en céramique cristallisée [119].....	65
Figure 17 : Différents polymères précéramiques à base de silicium.....	66
Figure 18 : Structure des polymères A. PSCC et B. AHPCS.....	68
Figure 19 : Micrographies A. d'un grain de Ti_3AlC_2 et B. d'un grain de Ti_3C_2 après attaque HF [141]	70
Figure 20 : Schéma de la synthèse des MXènes par HF, adaptée de [142].....	70



Figure 21 : Compositions connues des phases MAX et compositions possibles pour les MXènes [142].....	71
Figure 22 : Schéma de la synthèse des MXènes par le mélange LiF/HCl, adapté de [142]	72
Figure 23 : A. Diffractogramme de la phase Ti_3AlC_2 avant attaque et après différents paramètres d’ablation, B. différentes couleurs observées des suspensions colloïdales et films de MXènes et C. coefficient d’extinction de différentes compositions de MXènes.....	74
Figure 24 : A. Schéma de comparaison entre Ti_3C_2 stocké dans l’eau et stocké dans l’isopropanol (IPA), sous différentes atmosphères, B. apparence des flacons après 4 semaines et C. absorbance de la solution au cours du temps [142,158].....	75
Figure 25 : A. Evolution de la capacitance volumétrique d’un papier de $Ti_3C_2T_x$ dans un électrolyte KOH au cours de 10 000 cycles, B. données galvanostatiques cycliques à 1 A/g, retracé de Lukatskaya <i>et al.</i> [163]	77
Figure 26 : Principe de la PhotoThermal Therapy avec des matériaux MXènes [168]	78
Figure 27 : A. Schéma de MXènes et de particules métalliques avant frittage et encapsulées dans une matrice de grains métalliques, après frittage et B. Capacité de renforcement observée par des feuillets de MXènes et d’autres renforts typiques d’un matériau d’aluminium testé en traction [177]	79
Figure 28 : Démarche scientifique adoptée dans ces travaux	82
Figure 29 : Photographies du four Nabertherm VHT-GR.....	96
Figure 30 : Schéma du four à arc	97
Figure 31 : Schéma de principe du Spark Plasma Sintering (Frittage par Plasma d’Arc)	98
Figure 32 : Photographie du montage et de la rampe vide-argon utilisés lors des synthèses ..	99
Figure 33 : Formules chimiques du dichlorure de titanocène et du dichlorure de zirconocène	100
Figure 34 : Structure du triméthylaluminium et du triéthylaluminium [195,198]	101
Figure 35 : Schéma du montage de synthèse	103
Figure 36 : Schéma du montage pour l’extraction du toluène	104
Figure 37 : Four de pyrolyse à tube silice	105
Figure 38 : Profil granulométrique de la poudre commerciale Maxthal 211	106
Figure 39 : Évolution de la composition en fonction du temps de traitement pour 15 % de puissance et pour deux limitations d’intensité : A. 90 A et B. 180 A	115
Figure 40 : Composition des échantillons après un chauffage intermittent à puissance 15 % et pour une intensité de 180 A.....	117
Figure 41 : Diffractogramme type des échantillons obtenus A. avec ZrC en source de carbone, ici pour 2x1 min à 15 % de puissance et B. pour C en tant que source de carbone, pour 2x1 min à 20 % de puissance	120



Figure 42 : Évolution de la composition pour l'ajout de 1 wt.% de Si pour un chauffage à 20 % pendant 2x1 min.....	121
Figure 43 : Évolution de la composition pour l'ajout d'Al en excès pour un traitement à 15 % (180 A) pendant 5x1 min	122
Figure 44 : Influence sur la composition finale A. de la puissance délivrée pour 2 min de chauffage et B. de la durée de traitement pour 15 % de puissance.....	123
Figure 45 : Évolution de la composition pour différentes puissance délivrée à 90 A pour 3 min	124
Figure 46 : Diffractogramme typique des échantillons obtenus avec l'utilisation de HfC en tant que source de carbone, pour un traitement à une puissance de 30 % pendant 2x1 min..	126
Figure 47 : Évolution de la composition pour un traitement à 15 % avec A. 90 A et B. 180 A	127
Figure 48 : Chemin réactionnel de la formation de la phase MAX Ti_2AlC , adapté de Thomas <i>et al.</i> [206] et de Wang <i>et al.</i> [207]	130
Figure 49 : Schéma de la structure des cycles thermiques réalisés dans ces travaux	130
Figure 50 : Influence de la température sur la composition finale pour un palier de 2 heures	132
Figure 51 : Microstructure lamellaire d'un grain de phase MAX, A. après un palier de 2 heures à 1375 °C, B. après un palier de 2 heures à 1425 °C et C. contraste de phase visible par électrons rétrodiffusés	134
Figure 52 : Évolution de la composition pour différent temps de palier à des températures de A. 1375 °C, B. 1400 °C et C. 1425 °C.....	136
Figure 53 : Micrographie de la surface des grains pour un palier de 3 h à 1400 °C	137
Figure 54 : Influence du mélange initial sur la composition pour un palier à 1400 °C pendant 3 heures	138
Figure 55 : Ajustement de la température de palier pour une durée de 3 heures et pour le mélange initial 1:0,9:0,84.....	139
Figure 56 : Microstructure de l'échantillon contenant 97 wt.% de Ti_2AlC , après un palier de 3 h à 1375 °C.....	139
Figure 57 : Évolution de la composition en fonction du mélange initial pour un palier de 5 heures à 1500 °C	141
Figure 58 : Évolution de la composition en fonction de la température pour un palier de 2 heures	142
Figure 59 : Évolution de la composition en fonction du temps de palier pour une température de A. 1500 °C et B. 1550 °C	143
Figure 60 : Évolution de la composition pour des paliers de 2 heures à différentes températures	145



Figure 61 : Diffractogramme pour un palier de 5 min et de 15 min à 600 °C	147
Figure 62 : Diffractogrammes après un premier palier à 600 °C – 15 min et un deuxième palier à 1200 °C pendant 5 min et 10 min.....	148
Figure 63 : Évolution de la composition de l'échantillon A. pour 10 min de palier à 1200 °C sous une pression de 75 MPa et sans pression et B. pour 10 min de palier à différentes températures sans pression appliquée	150
Figure 64 : Évolution de la composition avec et sans précompaction du mélange préalable pour un second palier de 10 min à 1200 °C	152
Figure 65 : Influence du temps de maintien pour un second palier à 1200 °C dans le cas d'une synthèse sans pression	154
Figure 66 : Évolution de la composition pour un palier de 10 min pour des températures de 1175 à 1250 °C dans le cas d'une synthèse sans pression	155
Figure 67 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu par un palier de 10 min à 1225 °C avec un cycle sans pression	156
Figure 68 : A. cliché MET des zones étudiées, B. image HRTEM, de la zone identifiée avec le point bleu, C. cliché de diffraction correspondant à l'image HRTEM (point bleu), aligné selon l'axe de zone [001] et D. cliché de diffraction de la zone identifiée avec le point rouge, avec l'axe de zone selon la direction [220].....	158
Figure 69 : Microstructure visible au MEB de la fracture d'un massif monophasé en Ti ₂ AlC	159
Figure 70 : Influence sur la composition de la précompaction pour un second palier à 1300 °C pendant 10 min	161
Figure 71 : Évolution de la composition pour différents temps du premier palier à 600 °C, suivi d'un palier à 1200 °C pendant 10 min.....	162
Figure 72 : Évolution de la composition pour un second palier à différentes températures A. de 10 min et B. de 15 min.....	163
Figure 73 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu pour un second palier à 1300 °C pendant 15 min.....	164
Figure 74 : Micrographie de la microstructure de l'échantillon obtenu pour un second palier à 1250 °C pendant 15 min.....	165
Figure 75 : Impact de la précompaction sur la composition pour un palier à 1300 °C pendant 10 min.....	168
Figure 76 : Évolution de la composition pour différents temps de premier palier à 600 °C, suivi d'un second palier à 1300 °C pendant 10 min.....	168
Figure 77 : Évolution de la composition pour différents temps d'un second palier à 1300 °C	169



Figure 78 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu avec un premier palier à 600 °C pendant 10 min et un second palier à 1300 °C pendant 5 min.....	170
Figure 79 : Microstructure de l'échantillon riche en Hf ₂ AlC.....	171
Figure 80 : Structure des composés de la famille des métallocènes	181
Figure 81 : Structure du complexe Cp ₂ Ti(μ-Cl)(μ-CH ₂)AlR ₂ , appelé réactif de Tebbe, avec R = CH ₃ dans le cas de l'utilisation de TMA, selon [199]	182
Figure 82 : Réaction entre le dichlorure de zirconocène et le triéthylaluminium pour la cycloaluminatation des oléfines selon [234]	182
Figure 83 : Comparaison des complexes créés à partir du titanocène et du zirconocène [235]	183
Figure 84 : Analyse thermogravimétrique du dichlorure de zirconocène	185
Figure 85 : Fragments identifiés par spectrométrie de masse lors du traitement thermique du dichlorure de zirconocène	186
Figure 86 : Zones d'intérêt des spectres RMN A. du proton ¹ H et B. du carbone ¹³ C du dichlorure de zirconocène	188
Figure 87 : Structure du dichlorure de zirconocène	188
Figure 88 : Analyse thermogravimétrique du dichlorure de titanocène.....	189
Figure 89 : Fragments détectés par spectrométrie de masse lors du traitement thermique du dichlorure de titanocène	190
Figure 90 : Zones d'intérêt des spectres RMN A. du proton ¹ H et B. du carbone ¹³ C du dichlorure de titanocène	191
Figure 91 : Formule du triéthylaluminium.....	192
Figure 92 : Spectre RMN ¹ H du précurseur triéthylaluminium	192
Figure 93 : Spectre RMN ¹ H du triéthylaluminium après une nuit.....	194
Figure 94 : Structures des produits identifiés lors de l'analyse du précurseur TEA en RMN ¹ H et ¹³ C.....	195
Figure 95 : Réaction de la synthèse présentée par Parfenova <i>et al.</i> [200] et celle réalisée dans ce travail	196
Figure 96 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse sous cloche d'argon.....	197
Figure 97 : Courbe ATG présentant la perte de masse du produit S1 , préparé sous cloche d'argon	198
Figure 98 : Diffractogramme des résidus de S1 après un traitement à 1300 °C sous argon ..	199
Figure 99 : Diffractogramme des résidus de S2 , synthèse sous rampe vide-argon, après un traitement à 1300 °C sous argon	200



Figure 100 : Diffractogrammes des produits A. S2 et B. S3 après traitement thermique sous argon à respectivement 1300 °C et 1550 °C pendant 2 heures	201
Figure 101 : Aspect du produit obtenu après retrait du solvant par réaction du dichlorure de zirconocène et de TEA, ici sous rampe vide-argon.....	202
Figure 102 : Analyse ATG du produit de la synthèse A. S3 et B. S4	203
Figure 103 : Fragments détectés lors de la décomposition en température des deux produits S3 et S4	204
Figure 104 : Fragments de masse supérieure à $m/z = 60$ détectés A. dans le produit S3 et B. dans le produit S4	204
Figure 105 : Diffractogramme de A. S3 et B. S4 , après un traitement thermique à 1550 °C .	206
Figure 106 : Récapitulatif de l'optimisation du protocole réalisée dans le système Zr-Al-C	207
Figure 107 : Spectre de RMN ^1H du produit de la synthèse S5	209
Figure 108 : Spectre de RMN ^1H du produit S6	210
Figure 109 : Spectre RMN couplé ^1H et ^{13}C (carte HSQC) avec la présence A. des groupements Cp, B. des $-\text{CH}_2$ pontants, C. et D. des groupes $-\text{AlCH}_3$ ainsi que des signaux de plus faible intensité.....	211
Figure 110 : Composés présents par la synthèse S6 à partir de dichlorure de titanocène et de TMA pour 60 heures de réaction.....	212
Figure 111 : Courbes ATG des produits A. S5 et B. S6 pour un traitement thermique sous argon à 1300 °C.....	213
Figure 112 : Composition du produit S6 après un traitement thermique à différentes températures A. 700 °C, B. 1000 °C, C. 1200 °C et D. 1400 °C.....	215
Figure 113 : Résumé des synthèses réalisées dans ces travaux par voie PDC dans les systèmes Zr-Al-C et Ti-Al-C	216
Figure 114 : Diffractogramme du produit obtenu après attaque d'une poudre de Ti_2AlC pendant 7 heures avec une solution HF à 10%	220
Figure 115 : A. Micrographie de la poudre obtenue et positions des pointés EDS, B. et C. grains présentant des feuillets délamérés après une attaque avec HF 10% pendant 7 heures	221
Figure 116 : Diffractogrammes des produits obtenus après attaque avec une solution HF A. à 5% pendant 16 heures et B. à 20% pendant 4 heures	223
Figure 117 : Schéma de la structure de $\text{M}_3\text{X}_2\text{T}_x$ lors de l'intercalation de molécules d'eau (approximées par des sphères bleues) entre les feuillets, adapté de [259]	225
Figure 118 : Micrographies de la poudre obtenue après une attaque A., B. avec HF 5 % pendant 16 heures et C., D. avec HF 20 % pendant 4 heures.....	226
Figure 119 : Diffractogrammes des produits obtenus après attaque avec une solution HF à 10 % pendant 7 heures, 10 heures et 16 heures.....	228



Figure 120 : Micrographies de la poudre obtenue après une attaque A., B. avec HF 10 % pendant 16 heures et C., D., E., F. avec HF 10 % pendant 24 heures	230
Figure 121 : Diffractogrammes des produits obtenus après attaque avec une solution HCl/LiF pour A. 40 mL de solution et B. 100 mL de solution	234
Figure 122 : Micrographie des produits obtenus après attaque avec A., B. 40 mL et C., D. 100 mL de solution HCl/LiF	235
Figure 123 : Diffractogrammes des produits obtenus après attaque avec une solution HCl/LiF de 100 mL pendant A. 48 heures et B. 24 heures	238
Figure 124 : Micrographies du produit obtenu après attaque avec une solution HCl/LiF de 100 mL pendant 24 heures	239
Figure 125 : Différents systèmes de glissement possibles dans les mailles hexagonales [266]	246
Figure 126 : Schéma de principe des murs et des empilements de dislocation par rapport aux plans de base [270]	247
Figure 127 : Micrographies MEB de kink-bands dans Ti_3SiC_2 observées par A. Sun <i>et al.</i> [273] et B. Barsoum <i>et al.</i> [274]	247
Figure 128 : Modèle de Hess et Barrett concernant le formation des kink-bands [276].....	248
Figure 129 : A. Schéma d'un KB instable (pour une contrainte inférieure à la contrainte critique), B. formation d'un IKB, C. courbe hystérétique de contrainte déformation [279]...	249
Figure 130 : Courbes de contrainte-déformation pour les solides KNE A. de type I (Ti_3SiC_2) et B. de type II (graphite) [281]	251
Figure 131 : Différents régimes de la réponse mécanique de Ti_2AlC en charge-décharge [282]	252
Figure 132 : A. Courbe contrainte-déformation obtenue lors du cyclage jusqu'à 400 MPa de Ti_3SiC_2 par [286] et B. contraintes résiduelles par analyses DRX pour des grains mous de type (00x) et des grains durs (10y).....	252
Figure 133 : Illustration de l'effet Bauschinger : la déformation produite par le grain longitudinal sur le grain transversal est symbolisée par la flèche rouge, les autres grains transversaux produisent également une déformation hétérogène au niveau des flèches noires	254
Figure 134 : A. Courbes de contrainte-déformation en-dessous de 1000 °C [291] et B. Évolution des modules d'Young avec la température [292]	255
Figure 135 : A. Dislocations à température ambiante et B. dislocations dans l'échantillon déformé à 900 °C. Les dislocations hors plans basaux sont montrés par les flèches rouges [293]	255
Figure 136 : Réponse hystérétique de la phase Ti_3SiC_2 pour différentes tailles de grains, en rouge et noir pour des grains de petite taille et en bleu pour des grains plus gros [279]	258



Figure 137 : Réponse hystérétique de la phase Ti_2AlC d'un échantillon complètement dense et à 90 % de densité relative. La courbe de ce dernier a été décalée sur la droite pour plus de clarté [279,296]	259
Figure 138 : Répartition de l'effort tranchant T et du moment fléchissant M_f lors d'un essai de flexion 4 points.....	261
Figure 139 : Schéma de la mise en œuvre de l'échographie ultrasonore au contact.....	262
Figure 140 : Schéma du montage de flexion 4 points	264
Figure 141 : Définition des modules d'élasticité apparents de début et fin de charge et de décharge d'une hystérèse [201].....	265
Figure 142 : Description et paramètres caractérisant une salve d'EA	266
Figure 143 : Définition des fenêtres temporelles pour la séparation des signaux	267
Figure 144 : Schéma de principe du test de Hsu-Nielsen.....	268
Figure 145 : Dispositif de flexion 4 points utilisé, et placement des transducteurs pour détecter l'émission acoustique	269
Figure 146 : Évolution de la courbe contrainte-déformation en F4P avec EA pour l'échantillon SPS_Co_1 (essai « one shot »)	276
Figure 147 : Évolution de la courbe contrainte-déformation en F4P avec EA pour l'échantillon SPS_Co_2 (essai one shot)	278
Figure 148 : Micrographie des échantillons A. SPS_Co_1 et B. SPS_Co_2 post-mortem	280
Figure 149 : A. Contrainte appliquée et B. émission acoustique lors d'un essai en cyclage de SPS_Co_1	281
Figure 150 : Signaux enregistrés au cours de l'essai F4P : A. détectés en début de cycle, court de faible amplitude et B. détectés en fin de cycle, de plus grandes amplitude et durée	281
Figure 151 : Évolution de la courbe contrainte-déformation en F4P avec EA pour l'échantillon SPS_Co_1 (essai cyclique)	282
Figure 152 : Évolution des modules apparents lors du cyclage de l'échantillon SPS_Co_1	283
Figure 153 : Évolution de la courbe contrainte-déformation en F4P avec EA lors d'un essai continu pour A. SPS_Co_3 et B. SPS_Co_4	286
Figure 154 : Micrographie de A. SPS_Co_3 et B. SPS_Co_4 après rupture de l'échantillon en flexion.....	289
Figure 155 : A. Contrainte appliquée et B. émission acoustique lors d'un essai en cyclage de SPS_Co_4	291
Figure 156 : Micrographie de SPS_Co_4 après rupture en essai cyclique	291
Figure 157 : Évolution de la courbe contrainte-déformation en F4P avec EA pour l'échantillon SPS_Co_4 (essai cyclique)	292
Figure 158 : Évolution des modules apparents lors du cyclage de l'échantillon SPS_Co_4	292

Table des tableaux

Tableau 1 : Constantes d'oxydation cubiques k_c ($\text{kg}^3 \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$) pour l'oxydation de Ti_2AlC [30]	44
Tableau 2: Caractéristiques structurales des phases MAX des systèmes Ti-Al-C, Zr-Al-C et Hf-Al-C	47
Tableau 3 : Quelques propriétés thermiques des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2	47
Tableau 4 : Quelques propriétés mécaniques des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC et Zr_3AlC_2 et Hf_2AlC et Hf_3AlC_2	49
Tableau 5 : Résumé des paramètres utilisés pour la synthèse par frittage réactif de Zr_2AlC par [22]	61
Tableau 6 : Conditions de traitement de différentes phases MAX pour des tailles de particules inférieures à 35 microns	73
Tableau 7 : Caractéristiques des poudres utilisées	95
Tableau 8 : Proportions utilisées dans les mélanges de poudres initiaux.....	95
Tableau 9 : Caractéristiques du dichlorure de titanocène et du dichlorure de zirconocène ...	101
Tableau 10 : Propriétés du triméthylaluminium et du triéthylaluminium	102
Tableau 11 : Quantités de matière pour les synthèses en voie liquide	103
Tableau 12 : Composition obtenue par analyse Rietveld de la poudre commerciale Maxthal 211	106
Tableau 13 : Comparaison de la composition des échantillons obtenus avec ou sans chauffage intermittent et influence d'une puissance plus élevée pour une intensité à 180 A.....	118
Tableau 14 : Récapitulatif des paramètres ajustés et de la proportion en Ti_2AlC par four à arc	119
Tableau 15 : Composition de l'échantillon obtenu pour un chauffage à 15 % de 180 A pendant 3 min.....	124
Tableau 16 : Récapitulatif des paramètres ajustés et de la proportion en Zr_2AlC lors de la synthèse par four à arc.....	125
Tableau 17 : Composition des échantillons avec et sans ajout de Si pour stabiliser la structure	126
Tableau 18 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Hf_2AlC par four à arc	128
Tableau 19 : Masses volumiques théoriques et apparentes, taux de porosité ouverte et taux de densification des échantillons obtenus par frittage naturel	133
Tableau 20 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Ti_2AlC par frittage naturel.....	140



Tableau 21 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Zr_2AlC par frittage naturel.....	144
Tableau 22 : Composition des échantillons obtenus après un premier palier à 600 °C – 15 min et un deuxième palier à 1200 °C pendant 5 min et 10 min	148
Tableau 23 : Masse volumique apparente et taux de densification des échantillons obtenus par SPS sous pression.....	149
Tableau 24 : Composition des échantillons obtenus avec ou sans précompaction préalable	152
Tableau 25 : Proportions des phases pour un palier de 10 min pour des températures de 1175 à 1250 °C dans le cas d’une synthèse sans pression	155
Tableau 26 : Masse volumique apparente et taux de densification des échantillons synthétisés à différentes températures avec un cycle sans pression	156
Tableau 27 : Comparaison des données structurales de Ti_2AlC déterminées par affinement Rietveld et analyse MET avec celles de la littérature	157
Tableau 28 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Ti_2AlC par SPS	160
Tableau 29 : Paramètres de maille de la phase Zr_2AlC obtenue par traitement thermique sans pression au SPS	165
Tableau 30 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Zr_2AlC par SPS	166
Tableau 31 : Proportion des phases dans l’échantillon obtenu avec un premier palier à 600 °C pendant 10 min et un second palier à 1300 °C pendant 5 min	170
Tableau 32 : Paramètres de maille de la phase Hf_2AlC obtenue par traitement thermique sans pression au SPS	171
Tableau 33 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Hf_2AlC par SPS.....	172
Tableau 34 : Multiplicité et constante de couplage des signaux RMN 1H du triéthylaluminium	193
Tableau 35 : Paramètres de la synthèse à partir de $ZrCp_2Cl_2$ et TMA, sous cloche d’argon.	198
Tableau 36 : Paramètres des synthèses S2 et S3 à partir de $ZrCp_2Cl_2$ et des deux précurseurs d’aluminium	201
Tableau 37 : Paramètres des synthèses à partir de $ZrCp_2Cl_2$ et TEA, pour différents temps de réaction	202
Tableau 38 : Composition, en wt.% des phases présentes, des produits S3 et S4 après traitement thermique	206
Tableau 39 : Paramètres des synthèses S5 et S6 à partir de $TiCp_2Cl_2$, et de TMA ou TEA ..	208
Tableau 40 : Déplacements chimiques observés et proportions des deux composés identifiés dans le produit S6	212
Tableau 41 : Composition des pointés EDS de la poudre attaquée avec HF 10% pendant 7 heures (grains visibles en Figure 115 A)	221



Tableau 42 : Paramètres d’ablation chimique utilisés pour traiter une poudre de Ti_2AlC avec une solution de HF à différentes concentrations	222
Tableau 43 : Composition des pointés EDS de poudre attaquée avec HF 5 % pendant 16 heures (grains visibles en Figure 118 A) et avec HF 20 % pendant 4 heures (grains visibles en Figure 118 C)	226
Tableau 44 : Paramètres d’ablation chimique utilisés pour traiter une poudre de Ti_2AlC avec une solution de HF à 10 % et différents temps d’ablation	228
Tableau 45 : Composition des pointés EDS de la poudre traitée avec HF 10 % pendant 16 heures (grains visibles en Figure 120 A) et pendant 24 heures (grains visibles en Figure 120 C)	231
Tableau 46 : Paramètres d’ablation chimique utilisés pour traiter une poudre de Ti_2AlC avec une solution de HCl/LiF pour former HF <i>in-situ</i>	233
Tableau 47 : Composition des pointés EDS de poudre attaquée avec HCl/LiF pendant 48 heures (grains visibles en Figure 122 A et B) et pendant 24 heures (grains visibles en Figure 122 C et D)	236
Tableau 48 : Paramètres d’ablation chimique utilisés pour différents temps d’ablation avec une solution de HCl/LiF	237
Tableau 49 : Composition des grains pointés par EDS après attaque avec une solution HCl/LiF de 100 mL pendant 24 heures	240
Tableau 50 : Caractéristiques typiques (paramètres de forme) des salves d’émission acoustique.....	266
Tableau 51 : Paramètres définissant la fenêtre de temps d’acquisition des signaux sonores.	267
Tableau 52 : Masses volumiques des phases Ti_2AlC , Zr_2AlC et Hf_2AlC et masses de poudre nécessaires pour obtenir des disques frittés de 50 mm de diamètre et 5 mm d’épaisseur.....	270
Tableau 53 : Paramètres de frittage de la poudre commerciale par SPS.....	271
Tableau 54 : Composition (en wt.%) de la poudre commerciale et des échantillons frittés par SPS	271
Tableau 55 : Masse volumique apparente, taux de porosité ouverte et taux de densification des échantillons frittés par SPS	272
Tableau 56 : Moyenne des tailles des grains des échantillons frittés par SPS	273
Tableau 57 : Caractéristiques en composition et en microstructure des échantillons SPS_Co_1 et SPS_Co_2	274
Tableau 58 : Propriétés élastiques de SPS_Co_1 et SPS_Co_2 obtenues par mesures ultrasonores	275
Tableau 59 : Modules d'Young des phases présentes après frittage de la poudre commerciale [303–307]	275
Tableau 60 : Comparaison du comportement mécanique de SPS_Co_1 et de SPS_Co_2 ...	278



Tableau 61 : Caractéristiques en composition et en microstructure des échantillons **SPS_Co_3** et **SPS_Co_4** 285

Tableau 62 : Propriétés élastiques de **SPS_Co_3** et **SPS_Co_4** obtenues par échographie ultrasonore 285

Tableau 63 : Modules d'Young des phases présentes après frittage de la poudre commerciale [303–307] 286

Tableau 64 : Comparaison du comportement mécanique de **SPS_Co_3** et de **SPS_Co_4** ... 288



Table des abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique
BPTT	Température de transition fragile-ductile
DRX	Diffraction des rayons X
EA	Émission acoustique
F4P	Flexion 4 points
FA	Four à arc
HDT	Hit Definition Time
HIP	Hot Isostatic Pressing
HLT	Hit Lockout Time
HP	Hot Pressing
IKB	Incipient Kink-Band
KB	Kink-Band
PDC	Polymer-Derived Ceramics
PDT	Peak Definition Time
SPS	Spark Plasma Sintering
TBC	Thermal Barrier Coating
TEA	Triéthylaluminium
TGO	Thermally Grown Oxide
TiCp₂Cl₂	Dichlorure de titanocène
TMA	Triméthylaluminium
ZrCp₂Cl₂	Dichlorure de zirconocène
wt. %	Pourcentage massique
YSZ	Zircone stabilisée à l'yttrine





Introduction générale





Introduction générale

Dans les années 1990, l'équipe de Barsoum *et al.* publie sur les propriétés originales d'une nouvelle famille de matériaux : les phases MAX [1]. Celles-ci avaient en réalité été découvertes une trentaine d'années auparavant par Jeitschko et Nowotny [2,3] mais leurs recherches n'avaient que peu attiré l'attention de la communauté scientifique. Les phases MAX, de stœchiométrie $M_{n+1}AX_n$, sont des phases carbures ou nitrures de métaux de transition, reconnaissables par leur structure caractéristique constituée de feuillets. Dans la structure, M correspond au métal de transition, A est généralement un élément des familles 13 à 16 (anciennement le sous-groupe A de la classification périodique : éléments ne possédant pas d'électrons d ou ayant des sous-couches d complètes) et X est le carbone et/ou l'azote. La stœchiométrie de la phase est définie par l'indice n, un entier généralement compris entre 1 et 3.

Ces matériaux présentent des propriétés retrouvées généralement chez les céramiques, telles qu'une grande rigidité (entre 200 et 400 GPa), un caractère réfractaire et une relative fragilité. Certaines, selon leur composition ($A = Al$), présentent même une résistance à l'oxydation avec la formation d'une couche d'oxyde Al_2O_3 dense et adhérente à leur surface. Ces phases sont également relativement légères, avec des masses volumiques comprises pour la plupart entre 4 et 8 $g.cm^{-3}$, conductrices électriques et thermiques et, étonnamment, facilement usinables. Ces propriétés leur confèrent un avantage certain pour leur utilisation dans des conditions exigeantes, comme notamment en remplacement d'alliages techniques pour des applications sous contraintes thermomécaniques, comme l'aéronautique civil et militaire ou la propulsion. Ces travaux se sont concentrés sur la synthèse des phases MAX carbures dans les systèmes Ti-Al-C, Zr-Al-C et Hf-Al-C, pour des applications nécessitant une bonne résistance aux milieux oxydants à haute température. Dans chacun de ces systèmes, les phases MAX existent avec les stœchiométries 211 et 312. La stœchiométrie M_2AlC , présentant la meilleure résistance à l'oxydation, a été spécifiquement visée dans ces travaux.

De plus, au début des années 2010, à l'Université de Drexel (USA), l'ablation chimique des phases MAX à l'aide d'une solution fluorée a permis de découvrir les MXènes. L'élément A est sélectivement retiré de la structure, laissant un matériau 2D constitué de feuillets $M_{n+1}X_n$. Le grand panel de compositions des phases MAX permet une flexibilité sur leurs propriétés et par extension sur celles des phases MXènes correspondantes. Les domaines d'application de ces matériaux sont variés : du stockage de l'énergie à la catalyse, en passant par l'amélioration



des propriétés mécaniques d'autres matériaux, métalliques ou céramiques (alliage à base d'aluminium, alumine Al_2O_3), en tant que renforts dans des composites.

L'élaboration de massifs de phases MAX a été étudiée dans la littérature par de nombreuses techniques, souvent à partir d'un mélange des poudres des éléments désirés (par exemple par « Hot pressing » ou « Hot Isostatic Pressing »). Néanmoins, il est difficile, du fait de la stabilité relative de ces phases et de la présence de réactions concurrentes, d'obtenir des échantillons monophasés en phases MAX.

L'objectif de ces travaux de thèse a donc été de synthétiser, avec le moins de phases secondaires possible, les phases Ti_2AlC , Zr_2AlC et Hf_2AlC . Afin d'améliorer la mobilité des espèces dans le mélange initial, deux techniques de synthèse, basées sur le passage d'un courant électrique, ont été étudiées. La méthode de la fusion à l'arc est communément utilisée dans l'industrie, pour la synthèse de matériaux variés, dont des carbures. La technique SPS, « Spark Plasma Sintering » consiste à soumettre l'échantillon, placé dans une matrice en graphite, au passage d'un courant pulsé avec la possibilité d'appliquer simultanément une pression uniaxiale. La technique PS pour « Pressureless Sintering » est commune parmi les méthodes de synthèse métallurgique, où le mélange pulvérulent est simplement chauffé, sous une atmosphère contrôlée. Cette méthode permet, dans ces travaux, de comparer l'impact de l'utilisation d'un courant électrique sur la composition des échantillons obtenus.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente plus en détail la grande famille des phases MAX, leurs propriétés et les méthodes qui ont pu être utilisées dans la littérature pour les obtenir. Il explicite également notre choix de phases MAX d'intérêt et les méthodes de synthèse sélectionnées pour mener à bien ces travaux. Les propriétés des phases MXènes et le protocole permettant de les former à partir de phases MAX sont également explicités.

Dans un second chapitre, les techniques de caractérisation employées dans ces travaux afin de décrire les échantillons synthétisés, *i.e.* leur composition, leur densité, leur structure ou leur stabilité thermique sont exposées. De plus, les méthodes de synthèse sélectionnées, ainsi que les différents réactifs, sont présentés.

Dans le troisième chapitre, les résultats correspondant à la mise en place de voies de synthèse, principalement par chauffage à l'arc électrique, par SPS et frittage naturel, afin d'obtenir des échantillons monophasés en la phase MAX 211, sont décrits.

Dans un quatrième chapitre, une voie de synthèse exploratoire par voie organique, appelée « PDC » pour « Polymer-Derived Ceramics » a également été étudiée. Le but est ici de



synthétiser, à partir de composés organométalliques, des précurseurs contenant dans une même molécule le métal (Ti ou Zr) et l'aluminium. Ces derniers sont ensuite traités thermiquement pour, dans un premier temps, volatiliser la partie organique puis pour permettre la formation de phases céramiques à plus haute température. Dans la seconde partie de ce chapitre, l'ablation chimique de la phase MAX Ti_2AlC vers la formation du composé Ti_2C est présentée, à partir d'une solution d'acide fluorhydrique puis d'un mélange acide chlorhydrique/sel fluoré.

Dans le cinquième chapitre, l'étude du comportement mécanique endommageable de ces phases MAX, spécifiquement ici des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 , a été menée. Pour ce faire, des essais mécaniques de flexion 4 points, couplés à l'analyse de l'émission acoustique, ont été réalisés. Ces essais permettent d'obtenir des données sur les propriétés mécaniques de ces phases et, à partir de la chronologie des signaux acoustiques perçus et des micrographies *post-mortem* des échantillons, d'étudier les mécanismes d'endommagement mis en jeu. L'influence de la proportion en phases MAX ainsi que de la présence de porosité sur les propriétés mécaniques sera présentée.

Ce manuscrit se conclura par une synthèse des principaux résultats obtenus ainsi que par les perspectives s'ouvrant après ce travail.





Chapitre I : Chapitre bibliographique





Chapitre I. Chapitre bibliographique

I.1. Introduction

Le premier chapitre de ce manuscrit a pour but de présenter l'état de la littérature sur les phases MAX, dans le cas de l'utilisation de ces composés comme précurseurs de matériaux 2D. Ces phases ont attiré l'attention dans les années 1990 par leurs propriétés originales et, selon la base de données Scopus, plus de 1200 articles ont été publiés sur ce sujet en 2021. Cette présentation sera donc réalisée de manière non exhaustive, la bibliographie sur le sujet étant particulièrement volumineuse, et parce qu'il est surtout important de pouvoir donner au lecteur les clés pour comprendre les choix qui ont été faits au cours de ces travaux. La première partie de ce chapitre se concentrera donc sur la description des phases MAX, de leur structure cristallographique à leurs propriétés. Seules les propriétés mécaniques générales de ces matériaux seront présentées ici, en introduction à la description de leurs propriétés particulières, notamment leur faculté à dissiper de l'énergie, étudiées au cours du **Chapitre V**. Les différentes méthodes de synthèse couramment utilisées pour les obtenir seront ensuite décrites. Dans un troisième temps, la synthèse et les propriétés des phases MXènes seront ensuite présentées. Ce chapitre permettra *in fine* d'explicitier la démarche scientifique suivie au cours de ces travaux.

I.2. Présentation des phases MAX

I.2.1. Origines

Les phases $M_{n+1}AX_n$, communément appelées phases MAX, sont des phases carbures ou nitrures de métaux de transition, de structure hexagonale, reconnaissables par leur structure lamellaire caractéristique. Dans la structure, M correspond au métal de transition, A est un élément du groupe A du tableau périodique (correspondant principalement aux familles 13 à 16) et X est le carbone et/ou l'azote. n est un entier naturel et prend généralement des valeurs comprises entre 1 et 3. Elles sont usuellement appelées phases 211 ($M_2A_1X_1$), 312 ($M_3A_1X_2$) et 413 ($M_4A_1X_3$). Plus de 155 compositions de phases MAX sont connues à ce jour [4].

Les premiers travaux sur ces phases sont publiés dans les années 1960 par Nowotny *et al.* [2] avec la découverte d'un grand nombre de phases MAX de stœchiométrie 211, appelées alors 'phases H', ainsi que deux phases 312 (Ti_3SiC_2 et Ti_3GeC_2), classiquement appelées 'phases N'. En 1980, la phase Ti_3AlC_2 est synthétisée pour la première fois puis, en 1999, une première phase de stœchiométrie 413, Ti_4AlN_3 , est découverte [5–7]. Mais ces phases n'attirent que peu l'attention avant la fin des années 1990 où Barsoum et son équipe mettent en avant leurs propriétés particulières [1]. En effet, les phases MAX présentent des propriétés retrouvées

usuellement à la fois chez les métaux et les céramiques. Elles sont ainsi relativement légères, conductrices électriques et thermiques, facilement usinables mais aussi fragiles, réfractaires et, pour certaines, résistantes à l'oxydation.

I.2.2. Structure cristallographique

Les phases MAX possèdent une structure hexagonale et cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (194). Le paramètre de maille a est généralement de l'ordre de 3 Å et le paramètre de maille c d'environ 13 Å pour une phase 211, 18 Å pour une 312 et 24 Å pour une 413. Le ratio c/a est compris entre 4 et 8 [8].

Deux unités structurales sont présentes par maille. La structure (Figure 1) est constituée d'un enchainement de $n+1$ couches d'éléments M, dont les sites octaédriques sont remplis par les atomes X, séparées entre elles par une couche pure d'éléments A.

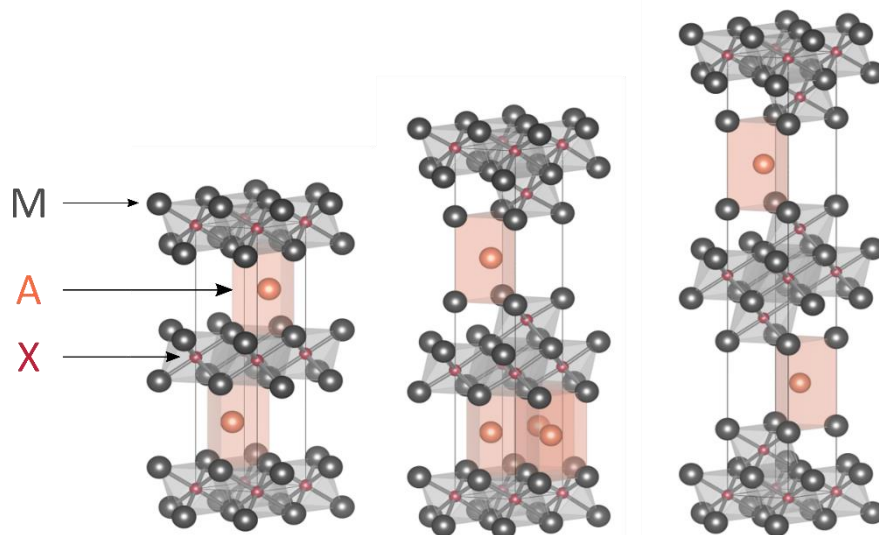


Figure 1 : Structure des phases MAX (a) 211 (b) 312 et (c) 413 [9]

Les phases 211, 312 et 413 correspondent donc à un enchainement de, respectivement, 2, 3 ou 4 couches M-X et 1 couche de l'élément A intercalée. Les octaèdres M_6X sont liés entre eux par les arêtes tandis que les atomes A sont placés dans des sites trigonaux prismatiques, offrant plus d'espace, et permettant donc d'abriter des atomes plus volumineux.

Les liaisons M-X sont covalentes, mais les atomes A ne sont liés dans la structure qu'avec des liaisons de plus faible énergie, expliquant ces feuillets visibles par microscopie électronique (Figure 2) lors de la fracture de grains : en effet, la rupture va préférentiellement se faire entre les couches M-X et A.



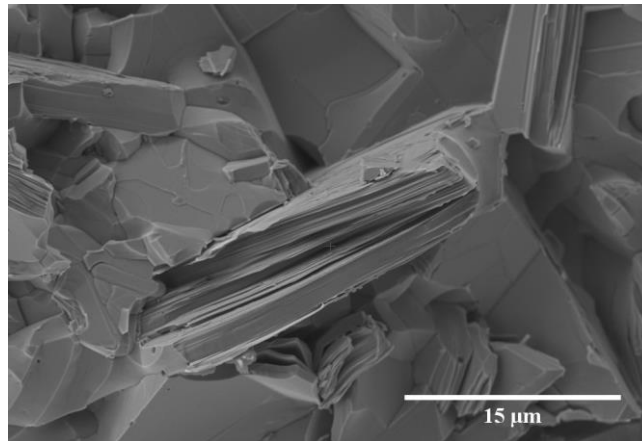


Figure 2: Fractographie par MEB d'un échantillon riche en phase MAX (obtenu dans ces travaux)

La majorité des phases connues sont des phases 211, 312 et 413 mais des phases hybrides de stoechiométrie $M_5A_2X_3$ et $M_7A_2X_5$ ont aussi été découvertes. En 2004, Palmquist *et al.* rapportent l'existence des composés $Ti_5Si_2C_3$ et $Ti_7Si_2C_5$ [10]. Ces phases correspondent à l'inter-croissance, respectivement, des phases 211 et 312 avec 2 et 3 couches M-X entre les couches d'élément A, et des phases 312 et 413 avec 3 et 4 couches M-X entre les couches d'élément A. Des phases possédant une valeur de n plus élevée (n=4 : $(Ti_{0,5}Nb_{0,5})_5AlC_4$ [11] ; n=5 : Ta_6AlC_5 [12] ; n=6 : Ti_7SnC_6 [13]) existent mais n'ont jamais été synthétisées avec une pureté suffisante pour permettre une identification sans équivoque.

Dans les phases 312 et 413, il existe deux sites M non équivalents : M_I correspond au site adjacent à A et M_{II} au site adjacent à X (Figure 3). Pour la structure 413, il y a en plus deux sites X possibles : X_I correspond à un atome lié à M_I et X_{II} à un atome lié à M_{II} . Les plans M-X sont placés en zig-zag et les plans A sont toujours des plans miroirs. Pour les phases 312, deux structures polymorphes existent, et trois pour les phases 413. La transformation de α - M_3AX_2 à β - M_3AX_2 correspond à un cisaillement du plan A, nécessitant une faible énergie d'activation. Au contraire, pour les phases 413, les polymorphes α et β diffèrent par la façon dont les plans M-X s'enchainent dans les blocs, mettant en jeu plus d'énergie. La transformation de α - M_4AX_3 à γ - M_4AX_3 correspond, elle, à un cisaillement du plan C, et a donc une énergie d'activation plus faible [14].

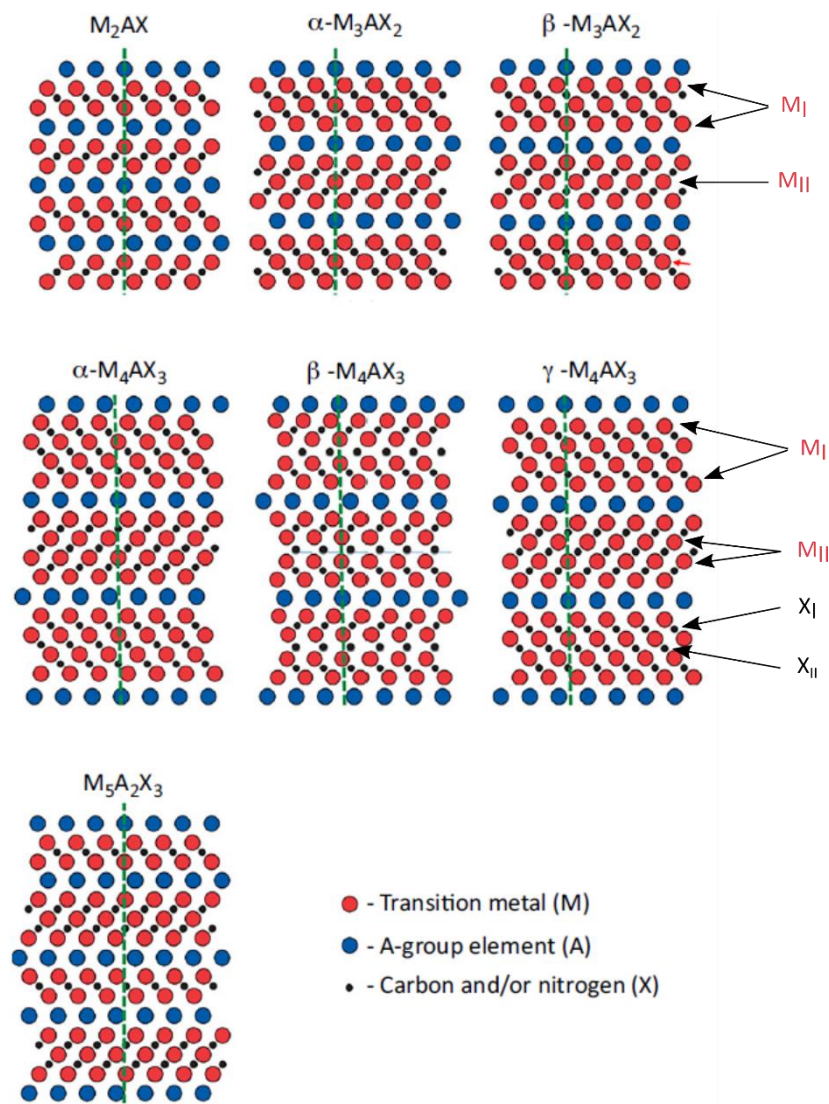


Figure 3: Structures cristallines selon le plan $(11\bar{2}0)$ des différents types de phases MAX

La Figure 4 présente les différents éléments du tableau périodique retrouvés en tant qu'éléments M, A et X. Les éléments A les plus fréquemment rencontrés dans ces structures sont l'aluminium et le gallium, formant respectivement 18 et 13 structures connues, carbures et nitrures confondus. Le nombre de phases MAX possibles augmente drastiquement avec la possibilité de substituer partiellement les éléments M, A et X par d'autres éléments.

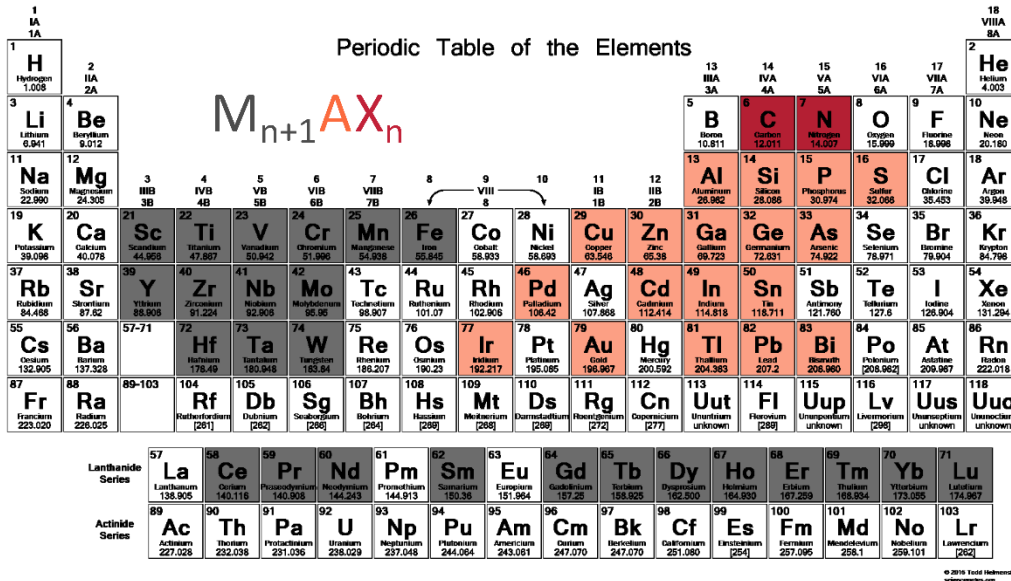


Figure 4 : Éléments ayant été incorporés dans les phases MAX (M en gris, A en orange et X en rouge), avec ou sans substitution, adapté de [4]

Dès les années 1980, Schuster *et al.* synthétisent des phases $(M_1, M_2)_2AlC$ ($M = Ti, Cr, V$) avec une solution solide de substitution sur le site M [15]. Il est aussi possible de partiellement substituer les éléments A et X dans la structure, formant pour ce dernier un carbonitride [16–18]. Ces solutions solides permettent ainsi de moduler les propriétés des phases MAX obtenues, comme par exemple l’apparition de propriétés magnétiques avec la substitution de l’élément M par Fe ou Mn dans Cr_2AlC ou V_2AlC [19,20]. À ce jour, plus d’une quarantaine de compositions de phases MAX quaternaires, avec substitution sur un seul site, ont été synthétisées. D’autres phases avec des substitutions multiples telles que $(Zr_{0,8}Nb_{0,2})_2(Al_{0,5}Sn_{0,5})C$ ont aussi pu être obtenues [17].

La composition de ces phases influençant directement leurs propriétés, celle-ci peut donc être ajustée selon les applications visées. Les propriétés observées dans les phases MAX sont présentées dans les paragraphes suivants.

I.2.3. Propriétés des phases MAX

L’intérêt des phases MAX découle de leur particularité à allier les avantages des métaux et des céramiques. Ce sont des matériaux réfractaires possédant une bonne stabilité chimique, des propriétés thermomécaniques remarquables, une bonne résistance à la corrosion et à l’oxydation et des conductivités thermiques et électriques élevées. Ils présentent aussi l’usinabilité des alliages métalliques. Ils peuvent être utilisés dans des conditions extrêmes, *i.e.*



à haute température et sous atmosphère oxydante. Ils sont donc pressentis pour des applications dans le domaine de la propulsion, tant civile que militaire.

L'intérêt de ces phases réside aussi dans leur masse volumique relativement faible. Celle-ci se situe entre 4 et 6 g.cm⁻³ pour la majorité des phases bien que dans certains systèmes, avec des métaux de transition plus denses, elles puissent monter jusqu'à 14 g.cm⁻³. Ces valeurs sont comparables à celles rencontrées pour les matériaux céramiques techniques tels que Al₂O₃ (4,0 g.cm⁻³), SiC (3,2 g.cm⁻³), Si₃N₄ (3,2 g.cm⁻³) ou 8YSZ (6,1 g.cm⁻³), mais plus basses que les super-alliages hautes températures comme l'EMP102 (9,2 g.cm⁻³), l'Inconel 738(8,1 g.cm⁻³) ou le René N5 (8,6 g.cm⁻³).

I.2.3.1. Propriétés thermiques

Les phases MAX sont des matériaux avec un point de fusion non congruent : le carbure ou nitrure binaire se forme ainsi qu'une phase liquide riche en élément A. Ti₃SiC₂, par exemple, a une température de décomposition supérieure à 2300 °C sous vide ce qui en fait un matériau réfractaire [21]. Mais cette température en milieu oxydant est diminuée jusqu'à environ 1000 °C.

Le coefficient de dilatation des phases MAX est compris entre celui des métaux et des céramiques, entre 8.10⁻⁶ K⁻¹ et 10.10⁻⁶ K⁻¹, ce qui en fait un bon candidat pour des barrières thermiques (TBC : Thermal Barrier Coatings). Les matériaux couramment utilisés comme l'YSZ (zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, 10-11.10⁻⁶ K⁻¹) ou les TGO (thermally grown oxide, Al₂O₃, entre 8 et 10.10⁻⁶ K⁻¹) possèdent un coefficient de dilatation proche permettant de réduire les contraintes internes (Figure 5).

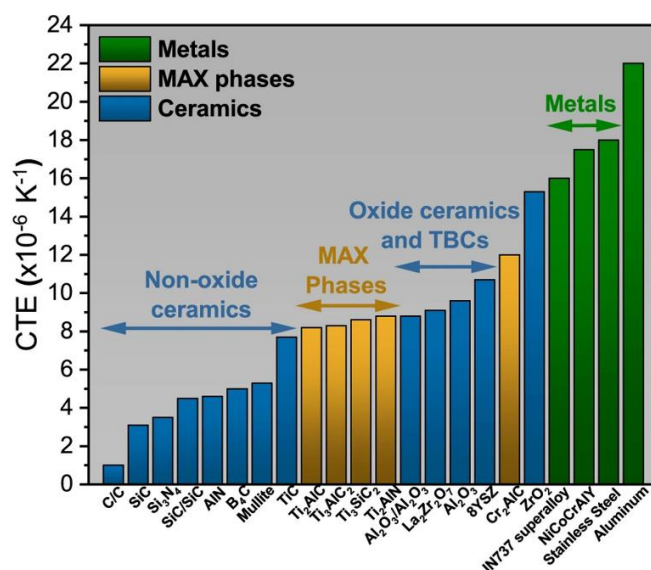


Figure 5 : Coefficients de dilatation thermiques de quelques phases MAX, céramiques et métaux



Les phases MAX sont considérées comme de bons conducteurs thermiques avec des conductivités comprises entre 12 et 60 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [22]. Ti_2AlC présente une des plus hautes conductivités thermiques, même pour de hautes températures, avec une valeur de 36,0 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ vers 1300 °C (Figure 6) [68].

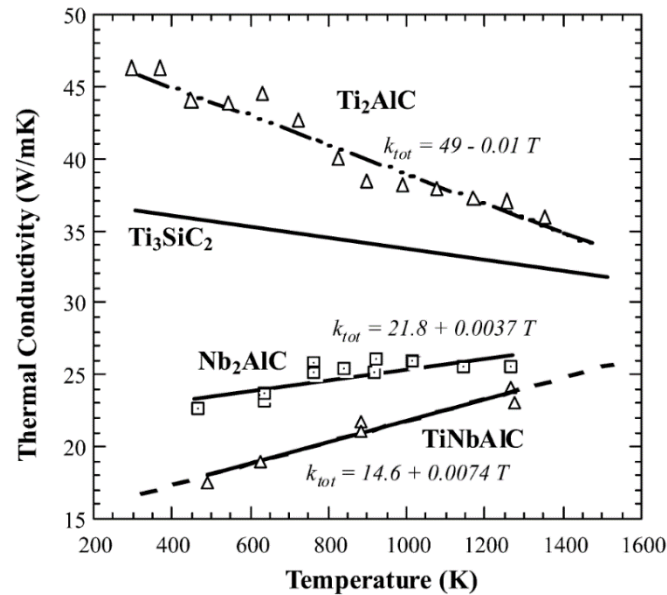


Figure 6 : Conductivité thermique de quelques phases MAX entre 200 et 1600 K [23]

I.2.3.2. Propriétés électriques

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques avec des résistivités à température ambiante comprises entre 0,02 et 2,5 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ [8,23,24]. Étonnamment, ces valeurs sont parfois plus basses que celles de leur métal M seul. Ti_2AlC par exemple a une résistivité d'environ 0,35 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ alors que celle de Ti est de l'ordre de 0,40 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ [25]. Le comportement en température des phases MAX est similaire à celui observé pour les métaux et leur résistivité croît linéairement avec la température (Figure 7).

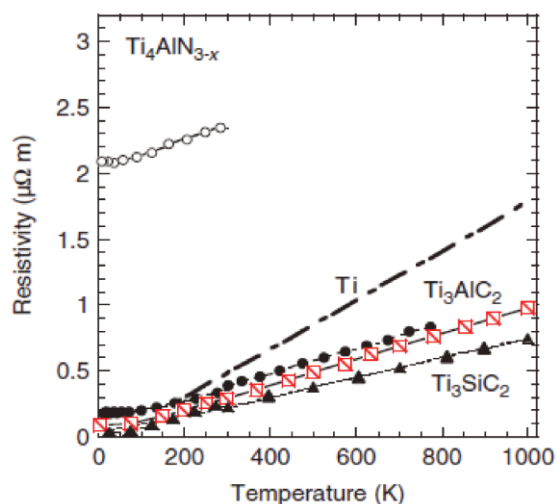
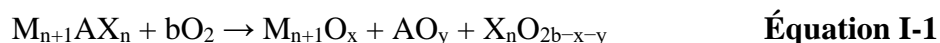


Figure 7 : Résistivité électrique, déterminée expérimentalement, de quelques phases MAX et de Ti entre 5 et 1000 K [9]

I.2.3.3. Résistance à l'oxydation

Pour des applications, notamment dans le domaine des transports, la résistance à l'oxydation en température est un paramètre critique pour les phases MAX. Leur composition les rend d'autant plus vulnérables à ce phénomène, du fait de l'affinité des métaux et du carbone avec l'oxygène. Ces phases commencent à s'oxyder dès 600 °C environ en suivant la réaction suivante (**Équation I-1**) :



Certaines phases MAX ont néanmoins démontré leur résistance aux atmosphères oxydantes. Celle-ci dépend de la capacité de la phase à former une couche passivante d'oxyde (dense et imperméable) à sa propre surface pour empêcher la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur et donc la consommation du matériau sous-jacent.

Certaines phases MAX contenant de l'aluminium sur le site A, par exemple Cr₂AlC, Ti₂AlC et Ti₃AlC₂, forment des couches protectrices de α-Al₂O₃. Dans ces phases, l'élément A, faiblement lié à la structure, est capable de s'en extraire pour former une couche d'oxyde, protégeant le matériau jusqu'à des températures pouvant atteindre 1400 °C. Toutes les phases MAX contenant de l'aluminium ne sont néanmoins pas protégées des conditions oxydantes. Ceci est lié à des phénomènes de compétition entre les réactions d'oxydation de l'élément A et de l'élément M. V₂AlC, Ta₂AlC et Nb₂AlC, par exemple, forment les composés M₂O₅, qui ne donnent pas de couche adhérente, dès des températures relativement basses (600 °C-900 °C).



Deux facteurs sont favorables à l'obtention d'une couche continue Al_2O_3 : Al doit avoir une grande diffusivité dans le substrat et la solubilité de l'oxygène doit être négligeable dans le matériau. La force de la liaison entre le métal et le carbone est aussi un point important : cette interaction forte décroît l'activité du métal de transition et accroît celle de l'aluminium. Celui-ci sera donc oxydé préférentiellement [26].

Le comportement de ces phases MAX sous atmosphère oxydante a donc été étudié afin de déterminer les mécanismes mis en jeu ainsi que les conditions d'existence de cette couche d'oxyde protectrice. Wang *et al.* [27] ont étudié l'oxydation de Ti_2AlC entre 1000 °C et 1300 °C pendant 20 heures sous air. Un revêtement protecteur composé d'une couche interne continue en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et d'une couche externe discontinue en TiO_2 (rutile) est formé. La Figure 8 montre le gain de masse de l'échantillon en fonction du temps, ainsi que la représentation de son gain de masse au carré et au cube.

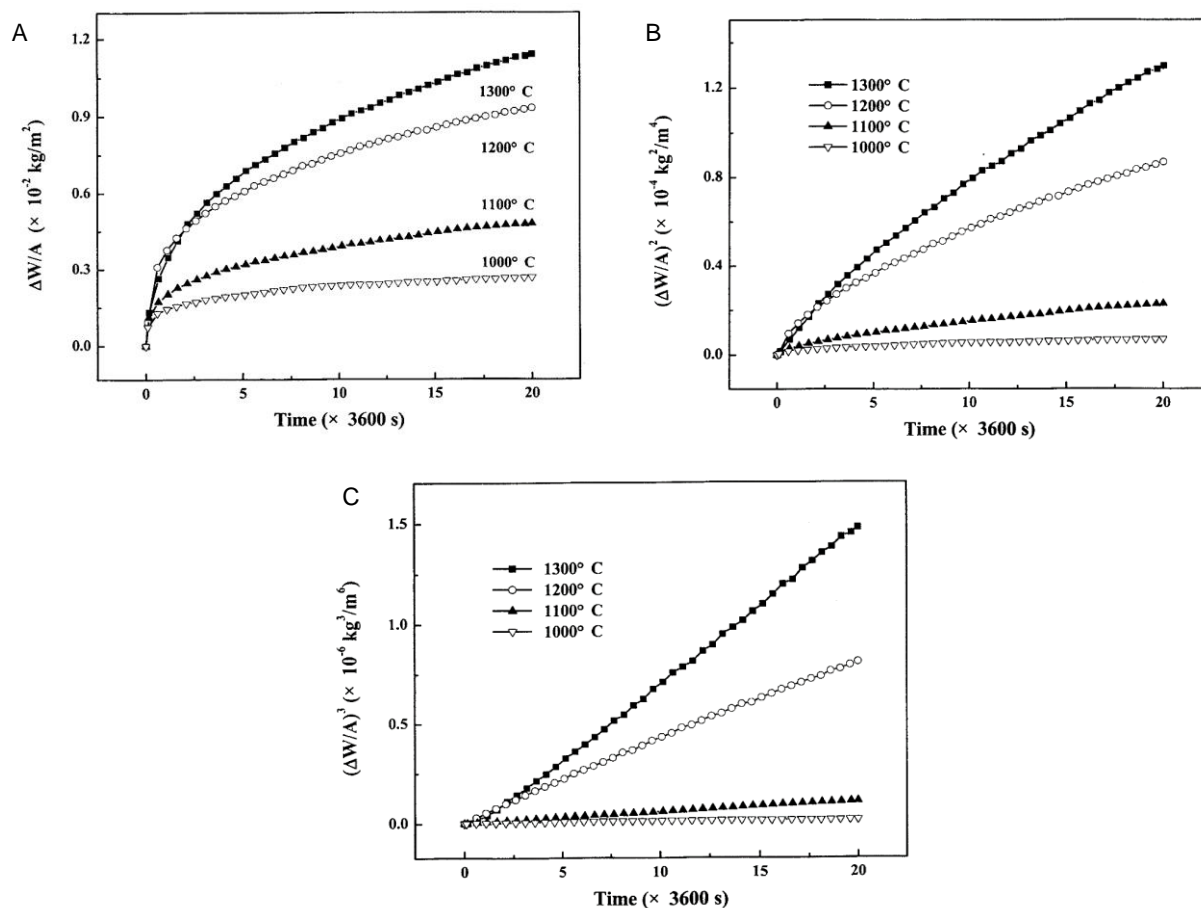


Figure 8 : Représentation A. du gain de masse ($\Delta W/A$), B. de $(\Delta W/A)^2$ et C. de $(\Delta W/A)^3$ en fonction du temps [27]

Les auteurs concluent que l'oxydation suit une cinétique cubique ($(\Delta W/A)^3$ varie linéairement avec le temps) dont les constantes k_c aux différentes températures sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Constantes d'oxydation cubiques k_c ($\text{kg}^3 \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$) pour l'oxydation de Ti_2AlC [27]

	Ti₂AlC
1000 °C	$2,38 \cdot 10^{-12}$
1100 °C	$1,54 \cdot 10^{-11}$
1200 °C	$1,12 \cdot 10^{-10}$
1300 °C	$2,13 \cdot 10^{-10}$

Ces valeurs sont proches de celles observées pour Ti_3AlC_2 , montrant que ces deux composés ont un comportement similaire [28]. De plus, l'échantillon a présenté une prise de masse, après 20 heures à 1200 °C sous air, de seulement $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$, ce qui est inférieur à ce qui est mesuré pour les alliages Ti-Al et qui confirme sa bonne résistance à l'oxydation [29].

Selon Smialek *et al.*, une cinétique cubique signifierait que l'oxydation est régie par de la diffusion aux joints de grains [30]. Une étude récente avance que la cinétique cubique est observée lors de la formation d'une couche continue d'alumine à la surface alors que la formation d'une couche discontinue conduirait plutôt à une cinétique d'oxydation parabolique [31].

La formation de la couche d'oxyde se déroule en plusieurs étapes, comme étudié par Cui *et al.* [32] (Figure 9). Dès 600 °C, l'élément M s'oxyde pour former la phase rutile (TiO_2). Avec l'augmentation de la température, l'élément A s'oxyde préférentiellement et la formation de la couche continue d'alumine régit la vitesse d'oxydation. Entre 1000 et 1300 °C, la couche extérieure est donc composée d'alumine et de grains de TiO_2 à sa surface. À des températures autour de 1350 °C, cette couche est stable pour des temps supérieurs à 1000 heures. Pour de plus hautes températures, la formation de Al_2TiO_5 et la présence de fissures peuvent précipiter la dégradation du matériau.



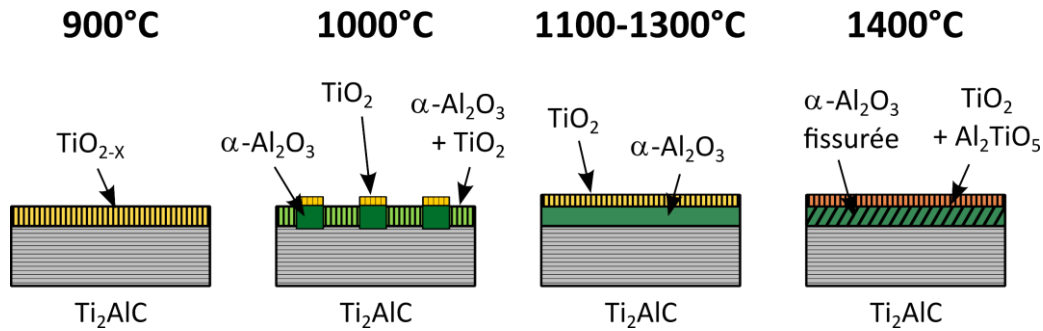


Figure 9 : Schéma de la formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un matériau de Ti_2AlC , selon Cui *et al.* [32]

L'absence de gain de masse après une oxydation cyclique (1 heure à 1300 °C et 10 min à température ambiante) a permis de conclure sur la bonne adhérence de la couche d'oxyde [27]. Cette caractéristique est un point primordial pour permettre d'utiliser les phases MAX en milieux oxydants. Du fait du bon accord entre les coefficients de dilatation thermique de $\alpha-Al_2O_3$ et Ti_2AlC (environ $8,0-10,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour l'alumine et $8,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour Ti_2AlC), les contraintes résiduelles sont limitées. Byeon *et al.* [33] ont mesuré les contraintes résiduelles à des températures comprises entre 1000 °C et 1400 °C par photoluminescence. Celles-ci étaient homogènes et relativement faibles ($< 0,65$ GPa) pour des oxydations isothermes et cycliques.

En 2008, Song *et al.* [34] rapportent pour la première fois la guérison d'une fissure de 7 mm de longueur pour 5 μm de largeur par la croissance d'alumine à la surface de Ti_3AlC_2 après un traitement à 1100 °C pendant 2 heures. Cette caractéristique a aussi été observée avec Ti_2AlC après traitement à 1200 °C pendant 2 heures [35]. Suite aux travaux précédents, des critères portant sur les énergies d'adhésion et de cohésion, les coefficients de dilatation thermiques, et les modules d'Young ont été définis pour prédire le caractère auto-cicatrisant d'une phase MAX [36].

I.2.3.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques originales des phases MAX ont attiré l'attention par leur capacité à résister à des endommagements plus importants que les céramiques classiques. Ce sont des céramiques relativement tendres, avec des duretés comprises entre 2 et 8 GPa. Elles ont des modules d'Young relativement élevés, compris entre 200 et 350 GPa, des modules de cisaillement compris entre 100 et 180 GPa, et un coefficient de Poisson autour de 0,2 [9]. Avec des modules d'Young élevés et en considérant la faible masse volumique de certaines de ces phases (entre 4 et 5 $g \cdot cm^{-3}$), leur rigidité spécifique est d'autant plus grande. Jusqu'à la découverte des phases MAX, une grande rigidité spécifique correspondait aussi à une difficulté

d'usinage de ces phases, comme c'est le cas avec les carbures binaires. Mais les phases MAX ont la propriété d'être facilement usinables et leur conductivité électrique leur permet aussi d'être usinées par électro-érosion. Elles se différencient par leur faculté à se déformer et à s'endommager en dissipant de l'énergie par le mouvement de surfaces. Ces propriétés particulières seront expliquées plus en détail dans le **Chapitre V**.

Les phases MAX présentent donc de nombreuses qualités, tant pour une utilisation dans le domaine du stockage de l'énergie grâce à leurs propriétés électriques et thermiques intéressantes, que pour le secteur des transports avec leur capacité à résister à des milieux exigeants. En effet, elles combinent des propriétés mécaniques originales, avec la dissipation d'énergie sous contrainte, avec une capacité à se protéger dans des conditions oxydantes, par la formation d'une couche d'oxyde à leur surface. Ces caractéristiques les rendent intéressantes pour des applications dans des domaines technologiques comme l'aéronautique, en remplacement de supers alliages métalliques présentant des densités plus élevées. Ce gain de masse est critique pour cette industrie, car il permettrait des économies de carburant et donc, par extension, une réduction de la pollution associée à ce mode de transport.

I.2.4. Choix des phases MAX d'intérêt

Pour les raisons explicitées précédemment, dans ces travaux, de bonnes propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation ont été jugées comme particulièrement intéressantes. Ceci a conditionné le choix des éléments M, A et X et la stœchiométrie des phases visées. Il a été choisi de travailler ici sur la synthèse de phases carbures ($X = C$), celles-ci présentant de bonnes propriétés thermomécaniques [9]. Afin d'obtenir des phases capables de soutenir des conditions oxydantes en formant à leur surface une couche adhérente et continue d' Al_2O_3 , l'aluminium a été sélectionné pour l'élément A. Comme vu précédemment, la phase MAX Ti_2AlC est une phase présentant une bonne résistance à l'oxydation. Elle présente aussi une des plus faibles densités de cette famille de phases carbures ($d = 4,11$) et des propriétés mécaniques intéressantes, avec un module d'Young élevé de 277 GPa et une bonne résistance aux chocs thermiques (perte de 28 % de la résistance à la flexion de Ti_3AlC_2 après un choc thermique à 1400 °C) [37–39]. Ces propriétés en font une des phases MAX de choix pour des applications dans les domaines des transports ou du nucléaire par exemple, sous des conditions oxydantes à haute température. Le titane a donc été étudié dans ces travaux. Il fait partie de la colonne 4 du tableau périodique, à laquelle appartiennent aussi le zirconium et l'hafnium. Du fait de leur valence identique et donc de leurs similarités chimiques, ces métaux ont aussi été sélectionnés dans le cadre de ces travaux.



Les phases MAX des systèmes Ti-Al-C, Zr-Al-C et Hf-Al-C, existant avec deux stœchiométries M_2AlC et M_3AlC_2 , ont donc été étudiées ici. Les caractéristiques structurales de ces phases, issues de données expérimentales de la bibliographie, sont résumées dans le Tableau 2. Les densités, les paramètres de maille a et c et les coordonnées en z du site contenant l'atome M, ainsi que celui contenant l'atome C dans le cas de la stœchiométrie 312, sont présentés. Les phases contenant du titane possèdent les densités les plus modérées.

Tableau 2: Caractéristiques structurales des phases MAX des systèmes Ti-Al-C, Zr-Al-C et Hf-Al-C

		Paramètres de maille (Å)				Masse volumique (g.cm ⁻³)
		a	c	z_M	z_C	
Ti [3,5]	Ti ₂ AlC	3,04	13,60	0,086	-	4,11
	Ti ₃ AlC ₂	3,08	18,58	0,128	0,564	4,25
Zr [40,41]	Zr ₂ AlC	3,32	14,57	0,087	-	5,28
	Zr ₃ AlC ₂	3,33	19,95	0,130	0,071	5,62
Hf [42,43]	Hf ₂ AlC	3,28	14,36	0,088	-	9,85
	Hf ₃ AlC ₂	3,33	19,69	0,133	0,071	10,29

Quelques propriétés thermiques de Ti₂AlC et Ti₃AlC₂ sont présentées dans le Tableau 3. Les phases MAX présentent une fusion non-congruente. Ti₂AlC possède la température de fusion la plus élevée des phases carbures connues du système Ti-Al-C, à 1625 °C, ce qui est intéressant pour des applications haute température.

Tableau 3 : Quelques propriétés thermiques des phases Ti₂AlC et Ti₃AlC₂

		Ti ₂ AlC	Ti ₃ AlC ₂
Température de fusion		1625 °C [5]	1360 °C [5]
Coefficient de dilatation		$\alpha_{\text{average}} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [44,45]	$\alpha_{\text{average}} = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [45–47]
		Selon a : $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Selon a : $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
		Selon c : $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Selon c : $11,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conductivité thermique	À température ambiante	46,0 W.m ⁻¹ K ⁻¹ [23] 33,0 W.m ⁻¹ K ⁻¹ [37]	40,0 W.m ⁻¹ K ⁻¹ [48]
	À 1300 K	36,0 W.m ⁻¹ K ⁻¹ [23]	26,4 W.m ⁻¹ K ⁻¹ [45]
Chaleur spécifique (C_p) à 1470 K		82,0 J.mol ⁻¹ K ⁻¹ [23]	125,4 J.mol ⁻¹ K ⁻¹ [49]



Les phases MAX cristallisant dans une structure hexagonale, une anisotropie est observée sur les valeurs de coefficient de dilatation selon la direction a ou c . Dans la plupart des phases MAX, cette valeur est plus importante dans la direction c , car les liaisons M-A sont plus faibles que les liaisons M-X et se dilatent plus en température. La valeur moyenne peut être calculée selon l'Équation I-2 [9]:

$$\alpha_{\text{average}} = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3} \quad \text{Équation I-2}$$

Les calculs des coefficients de dilatation thermique ont été réalisés sur différentes orientations du matériau par diffraction des rayons X à haute température ou par rayonnement synchrotron. Les coefficients de dilatation moyens exhibés par les phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 , de l'ordre de 9.10^{-6} K^{-1} , sont plus importants que celui de TiC , valant $8,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [50], et plus faibles que le coefficient de dilatation de l'intermétallique TiAl à $11,8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [51]. Cette tendance est attribuable à la plus grande force des liaisons Ti-C par rapport aux liaisons Ti-Al. De plus, ces coefficients sont proches de ceux observés pour l'alumine ($8,0-10,0.10^{-6} \text{ K}^{-1}$), ce qui permet de faibles contraintes résiduelles lors de l'utilisation de ces phases en environnement oxydant [33].

Ces phases sont aussi de bons conducteurs thermiques, avec des conductivités à température ambiante de l'ordre de $40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, contre environ $15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les phases TiC et TiAl [52,53]. Ces valeurs diminuent avec la température, ce qui est cohérent avec le comportement observé dans les matériaux conducteurs thermiques. Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 présentent respectivement une chaleur spécifique de $82,0 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $125,4 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs sont bien plus importantes que celles observées pour les composés binaires TiC ($\approx 35 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et TiAl ($0,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [52,53]. Ces deux propriétés leur permettent ainsi d'évacuer relativement facilement la chaleur et de résister à des hautes températures.

Pour les applications visées, les propriétés mécaniques de ces phases sont aussi importantes. En effet, elles sont amenées à subir de grandes contraintes extérieures en service. Le Tableau 4 présente quelques propriétés mécaniques des phases MAX des systèmes Ti-Al-C, Zr-Al-C et Hf-Al-C. Dans la littérature, les données expérimentales sur les propriétés mécaniques des phases MAX des systèmes à base de zirconium ou d'hafnium sont pour l'instant inexistantes, du fait des difficultés rencontrées pour les synthétiser avec peu de phases secondaires et par extension de les caractériser. Des valeurs théoriques obtenues par des calculs



DFT (Théorie Fonctionnelle de la Densité) sont donc données. Les propriétés présentées des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 sont, quant à elles, des valeurs expérimentales.

Tableau 4 : Quelques propriétés mécaniques des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC et Zr_3AlC_2 et Hf_2AlC et Hf_3AlC_2

	Ti₂AlC	Ti₃AlC₂
Module d'Young	277 GPa [37]	297 GPa [54]
Module de cisaillement	118 GPa [55]	124 GPa [56]
	144 GPa [22]	165 GPa [22]
Résistance à la flexion (3 points)	275 MPa [24]	375 MPa [47]
Dureté Vickers	2,8 GPa [24]	2,5 GPa [57]
	4,5 GPa [16]	3,5 GPa [58]
	Zr₂AlC	Zr₃AlC₂
Module d'Young	219 GPa (calculé) [59]	278 GPa (calculé) [60]
Module de cisaillement	176 GPa (calculé) [22]	117 GPa (calculé) [60]
Dureté Vickers	6,0 (calculée) [61]	7,2 (calculée) [62]
	Hf₂AlC	Hf₃AlC₂
Module d'Young	276 GPa (calculé) [63]	302 GPa (calculé) [43]
Module de cisaillement	173 GPa (calculé) [22]	162 GPa (calculé) [43]
Dureté Vickers	4,7 (calculée) [64]	4,9 (calculée) [43]

Les phases MAX sont caractérisées par des modules d'Young élevés, généralement compris entre 200 et 300 GPa, et donc un caractère élastique important. Les phases 312 présentent un module d'Young plus élevé que leurs homologues du fait de la plus grande proportion de liaisons rigides M-C ($E_{TiC} = 431$ GPa) [65]. Les modules de cisaillement sont relativement faibles, entre 120 et 160 GPa, contre 180 GPa pour TiC. Ceci est dû à la faible force des liaisons entre les plans M-X et A qui permettent à ceux-ci de glisser les uns par rapport aux autres. Cette même raison explique la faible dureté de ces phases, comprise entre 2,5 et 5 GPa. Les valeurs simulées pour les phases contenant du zirconium sont toutefois supérieures. Une faible dureté permet un usinage plus facile, ce qui est généralement un point délicat concernant les matériaux céramiques, présentant simultanément un module d'Young et une dureté élevés. Pour comparaison, TiC possède une dureté d'environ 25 GPa [65]. Au contraire,



les phases MAX peuvent être usinées facilement par des outils métalliques, sans lubrifiant ou refroidissement importants. Elles expriment aussi un caractère plastique marqué, peu commun chez les céramiques. Quand elles sont soumises à des contraintes, elles peuvent se déformer par le glissement de leurs feuillets et ainsi dissiper de l'énergie. Ceci explique les résistances à la flexion de 275 MPa et 375 MPa montrées expérimentalement par les phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 respectivement. Ces mécanismes de dissipation d'énergie seront explicités dans le **Chapitre V**.

La description des propriétés originales présentées par les phases MAX a permis de sélectionner les systèmes d'intérêt pour ces travaux. Les phases de composition Ti_2AlC , Zr_2AlC et Hf_2AlC nous ont ainsi intéressés pour la combinaison de leurs propriétés mécaniques intéressantes et de leur résistance à l'oxydation. Afin d'étudier leurs caractéristiques, la synthèse de ces phases doit être entreprise. De plus, celle-ci doit permettre de les obtenir en quantité suffisante, voire d'obtenir des échantillons monophasés.

I.3. Synthèse des phases MAX

De nombreuses techniques de synthèse sont présentées dans la littérature afin d'obtenir des phases MAX. Les plus courantes sont des techniques métallurgiques, partant de matériaux pulvérulents traités en température pour mener à la formation des phases d'intérêt. La faisabilité de la synthèse de ces phases est conditionnée par des conditions thermodynamiques.

I.3.1. Description thermodynamique

La bibliographie a permis de connaître les différents composés existant dans les systèmes sélectionnés et leurs conditions d'existence. De plus, les réactions menant aux phases d'intérêt ont pu être discutées. Le système contenant le titane est le système le plus décrit dans la bibliographie, parmi ceux sélectionnés ici. Son étude a permis de rassembler de nombreuses informations.

I.3.1.1. Système Ti-Al-C

L'étude thermodynamique du système Ti-Al-C a commencé par l'observation des diagrammes binaires Ti-Al et Ti-C. Ceux-ci permettent d'observer les phases intermédiaires susceptibles d'intervenir au cours des réactions de synthèse. Tous les diagrammes présentés ici sont calculés pour une pression standard de 1 atm. Comme le montre le diagramme binaire Ti-Al (Figure 10 A), recalculé à partir des travaux de Witusiewicz *et al.* [66], le composé intermétallique TiAl a un domaine d'existence qui s'étend de $x_{Al} = 0,48$ à $0,62$. La composition



visée est celle de la décomposition péritectique, à la fraction molaire en aluminium de 0,541, repérable par le trait en pointillés sur le binaire Ti-Al.

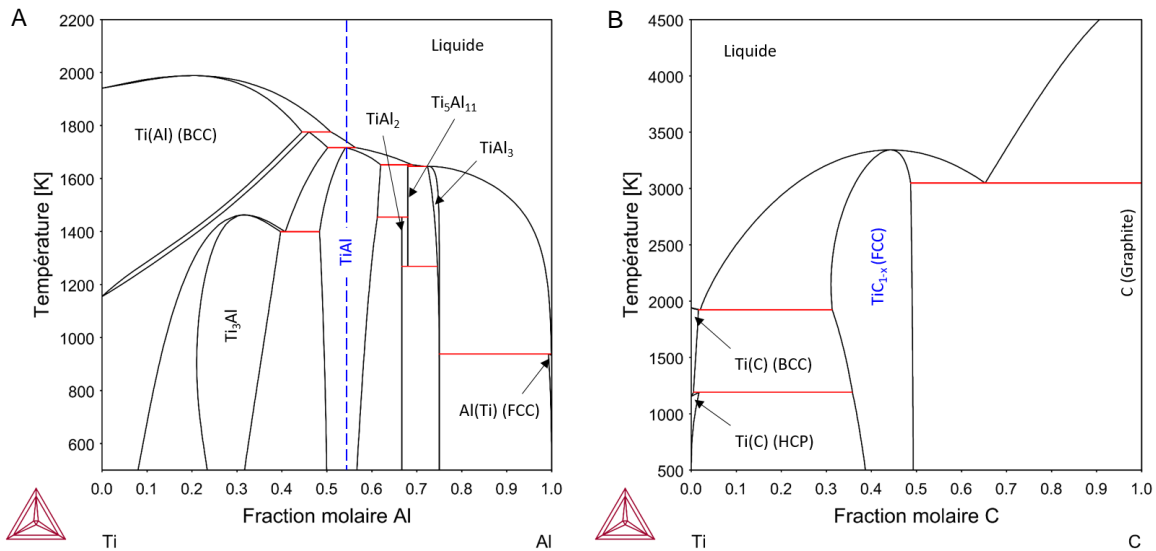
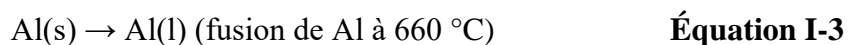


Figure 10 : A. Diagramme de phase du système Ti-Al pour P = 1 atm [66] et B. Diagramme de phase du système Ti-C pour P = 1 atm [67]

Le diagramme binaire Ti-C (Figure 10 B) montre que la phase TiC possède elle aussi un domaine de stœchiométrie étendu, allant de TiC_{0,3} à TiC_{0,98}. Les méthodes de synthèse doivent donc être maîtrisées pour ne pas se décaler en composition. Les températures de fusion des éléments ou composés présents peuvent être déduites de ces diagrammes de phases : l'aluminium fond à très basse température (660 °C) par rapport au titane (1668 °C) et à TiC (congruence à 3260 °C), ce qui complique fortement les synthèses. En effet, l'aluminium aura tendance à se vaporiser aux températures nécessaires pour faire réagir les autres composés. Sa perte devra être compensée par un excès en aluminium dans le mélange de départ afin de former la phase TiAl.

Le chemin de synthèse permettant de former la phase MAX Ti₂AlC à partir d'un mélange de titane, d'aluminium et de carbone a été étudié par Wang *et al.* grâce à des analyses de diffraction des rayons X (DRX) des produits et des calculs thermodynamiques de minimisation de l'énergie libre du système [68]. La première étape correspond à la fusion de l'aluminium à 660 °C (Équation I-3).

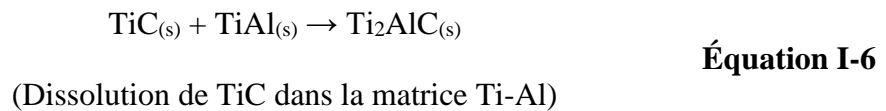


Les composés TiC et TiAl sont obtenus à environ 900 °C par réaction des poudres élémentaires (Équation I-4 et Équation I-5).





À plus de 1000 °C, la phase MAX Ti_2AlC commence à se former, et se sépare de la phase liquide (Équation I-6).



La section isotherme calculée à 1300 °C du système ternaire Ti-Al-C permet de visualiser les domaines d'existence des phases MAX de ce système (Figure 11). Elle montre qu'une diminution de la fraction d'aluminium déplace l'équilibre de Ti_2AlC vers la formation du composé Ti_3AlC_2 .

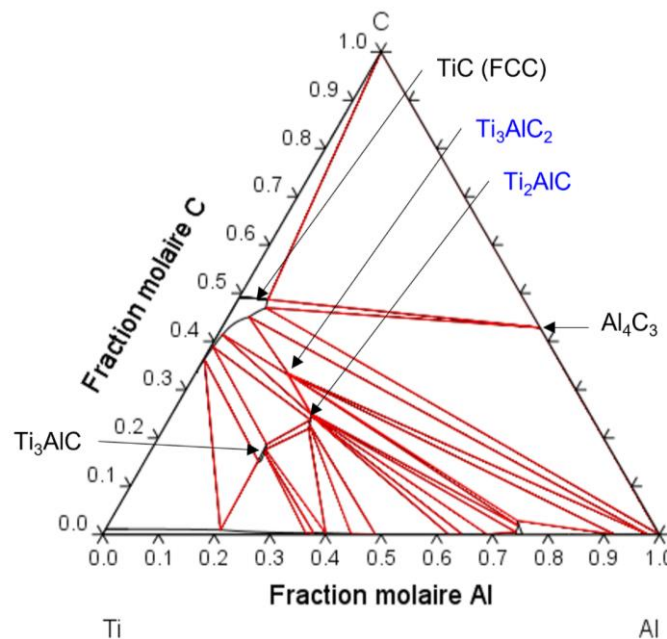
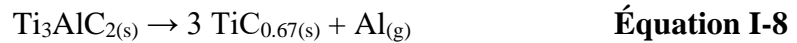


Figure 11 : Section isotherme Ti-Al-C calculée à 1300 °C et pour P = 1 atm, basée sur [69]

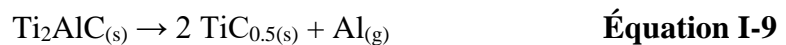
Pang *et al.* [70] ont étudié la décomposition thermique de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 sous vide. À des températures supérieures à 1300 °C, TiAl et Ti_3AlC_2 se décomposent par sublimation d'Al, et, selon eux, possiblement par la sublimation partielle de Ti pour la phase aluminure (Équation I-7).



La décomposition de la phase MAX Ti_3AlC_2 en TiC_x dans l'échantillon pourrait suivre la réaction suivante (Équation I-8) :



À plus hautes températures, au-dessus de 1400 °C, Ti_2AlC se décompose sévèrement en TiC_x par la sublimation d'Al. Celle-ci se retrouve d'autant plus marquée dans le cas d'une réaction sous vide où l'équilibre en phase gazeuse n'est jamais atteint (Équation I-9).



I.3.1.2. Système Zr-Al-C

Afin de connaître les phases présentes, la bibliographie sur le système Zr-Al-C a ensuite été explorée. Comme dans le système Ti-Al-C, le diagramme binaire Zr-Al montre la présence de nombreuses phases intermétalliques (Figure 12 A).

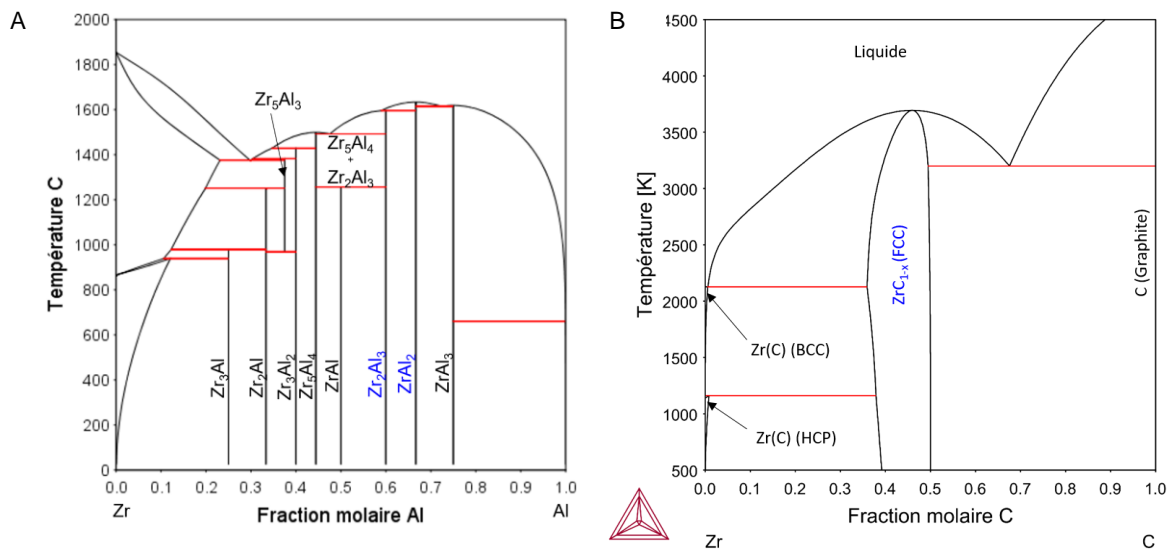


Figure 12 : A. Diagramme binaire Zr-Al à P = 1 atm, à partir de [71] et B. diagramme binaire Zr-C à P = 1 atm, à partir de [72]

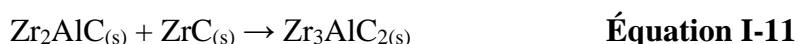
Lapauw *et al.* [40] ont, pour la première fois, synthétisé en 2016 les phases MAX du système Zr-Al-C : Zr_2AlC et Zr_3AlC_2 . Les réactions ayant pu conduire à la formation de ces phases ont été discutées en fonction des phases détectées par DRX à différentes températures. À 1475 °C, trois phases sont présentes : ZrC_{1-x} , Zr_2Al_3 et Zr_2AlC . ZrC existe avec des stœchiométries évoluant de $ZrC_{0,55}$ à $ZrC_{0,99}$ (Figure 12 B). Quand la température augmente à 1525 °C, une augmentation de la proportion de la phase MAX est observée avec une diminution



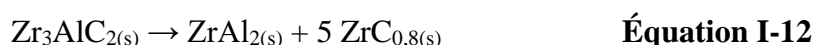
de la proportion en intermétalliques. Il est donc postulé que la phase MAX 211 est obtenue grâce à la réaction suivante (**Équation I-10**) :



La stœchiométrie de la phase ZrC_x a été définie telle que remplissant les conditions de conservation de la matière. Vers 1575 °C, une partie de Zr_2AlC se transforme en Zr_3AlC_2 par réaction avec ZrC (**Équation I-11**) :



La phase intermétallique ZrAl_2 apparaît aussi à 1575 °C, et ZrC reste présent dans l'échantillon, signe d'une réaction compétitive de décomposition de la phase MAX 312 selon la réaction (**Équation I-12**) :



La description thermodynamique des phases MAX du système Zr-Al-C n'étant pas complète, le diagramme ternaire n'a pas été publié à notre connaissance.

I.3.1.3. Système Hf-Al-C

Les phases intermétalliques du système Hf-Al sont présentées dans le diagramme de phases binaire calculé (Figure 13 A).

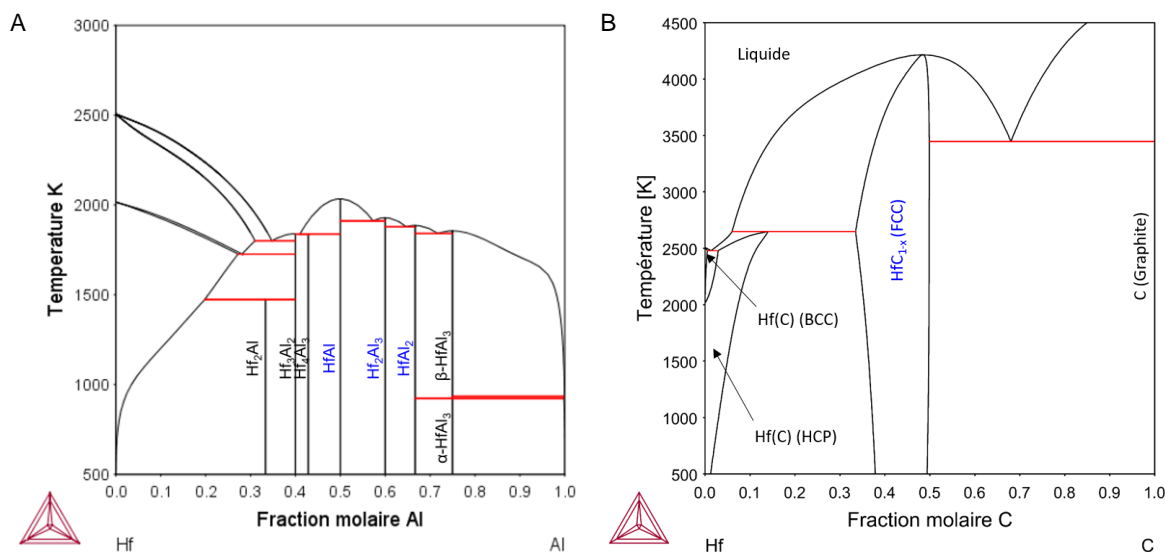


Figure 13 : A. Diagramme binaire calculé Hf-Al à P = 1 atm, partir de [73] et B. Diagramme binaire calculé Hf-C à P = 1 atm, partir de [74]



Comme dans les systèmes Ti-Al et Zr-Al, elles sont nombreuses. Le diagramme de phases binaire du système Hf-C montre que, tout comme les carbures binaires TiC_x et ZrC_x , la phase HfC_x présente un domaine de composition allant de $HfC_{0,56}$ à $HfC_{1,0}$ (Figure 13 B).

Les réactions dans le système ternaire Hf-Al-C permettant la formation des phases MAX n'ont, à notre connaissance, pas été explicitées dans la littérature. De même, la modélisation thermodynamique du système ternaire Hf-Al-C n'a jamais été entreprise. Mais, au vu des similarités entre Ti, Zr et Hf, il est probable que le chemin réactionnel reste identique dans ce système, et que les phases MAX soient formées par réaction entre une phase intermétallique Hf_xAl_y et le carbure d'hafnium HfC.

L'observation des diagrammes de phases des systèmes Ti-Al-C, Zr-Al-C et Hf-Al-C a permis d'identifier les phases intermétalliques présentes ainsi que les domaines d'existence de celles-ci et des phases carbures. Néanmoins, dans la bibliographie, la synthèse des phases MAX contenant du zirconium et de l'hafnium est peu rapportée à cause de difficultés à obtenir ces phases. Chronos *et al.* ont tenté de synthétiser les phases $Zr_{n+1}AlC_n$ par frittage réactif mais n'ont obtenu que des mélanges de ZrC et de phases intermétalliques Zr_xAl_y [18]. Un seul article dans la littérature, de Lapauw *et al.*, rapporte la synthèse simultanée de Hf_2AlC et Hf_3AlC_2 à notre connaissance [42]. Ces phases présentent donc une stabilité moindre par rapport à leurs homologues dans le système Ti-Al-C, où l'observation de ces phases a été rapportée de nombreuses fois [75–77].

I.3.1.4. Stabilité des phases MAX

La synthèse des phases MAX contenant du zirconium et de l'hafnium a été relativement peu rapportée dans la littérature. Lapauw *et al.* [41] ont décrit en premier la synthèse d'une phase MAX de ces systèmes : la phase Zr_3AlC_2 . Ils proposent deux pistes d'explication aux échecs de la synthèse de ces phases par les autres équipes. L'utilisation de l'hydruure de zirconium comme réactif, et non le métal élémentaire, pourrait permettre de faciliter la nucléation de la phase MAX. De plus, les stœchiométries de départ menant à ces phases ne sont pas celles observées habituellement : un déficit en aluminium et un excès de carbone sembleraient, dans ce cas, bénéfiques. Mais les échantillons obtenus dans ces synthèses contenaient une grande proportion de phases secondaires. Celles-ci, notamment les carbures binaires M-X correspondants sont particulièrement stables et leurs réactions de formation sont concurrentes à celles des phases MAX. La synthèse d'échantillons monophasés en phases MAX dans ces systèmes est donc particulièrement difficile.



Une solution alternative pour augmenter la stabilité de ces phases et obtenir des échantillons riches en phases MAX est de réaliser des substitutions sur le site M ou A pour former des composés $(M, M_2)_2AlC$ ou $M_2(Al, A)C$. Horlait *et al.* ont montré la stabilisation de la phase Zr_3AlC_2 par l'ajout de bismuth sur le site A [78]. Zapata-Solvas *et al.* ont, quant à eux, montré que la substitution, dans cette même phase, d'une partie du zirconium par du titane [62] ou de l'aluminium par du silicium [79] menait à des échantillons contenant moins de phases secondaires. Chronos *et al.* ont tenté d'approcher Zr_2AlC par insertion d'autres métaux tels que Cr, Ti et Mo sur le site M, et de S, As, Sn, Sb et Pb sur le site A [18]. Les substitutions sur le site M n'ont pas permis d'obtenir des phases MAX, ainsi que l'ajout de As et S sur le site A. Néanmoins, les atomes plus lourds (Sn, Sb et Pb), même à faibles proportions, ont permis de stabiliser la phase MAX et donc d'approcher la composition Zr_2AlC .

Arróyave *et al.* ont étudié la stabilisation des composés Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 et Zr_2AlC lors de la substitution de l'aluminium par un autre élément A des colonnes 12 à 16 [80]. Cette étude a été réalisée par des investigations *ab-initio*, et par le calcul de l'évolution des énergies de mélange. La substitution par un autre élément permet d'augmenter l'entropie de mélange et donc d'abaisser l'enthalpie libre ΔG de formation, ce qui traduit une stabilisation de la phase. Tous les éléments A étudiés n'ont pas mené à cette situation : certains tels que S, P et Se montrent une tendance à la séparation de phase. Ainsi, essayer d'obtenir une phase $Ti_2(Al, S)C$ mènera vraisemblablement à la synthèse des deux phases Ti_2AlC et Ti_2SC . Cette tendance se retrouve dans les composés Zr_2AlC et Ti_3AlC_2 . La substitution par des atomes lourds des colonnes 14 et 15 (i.e. Sn, Pb, Sb et Bi) a montré une stabilisation de la structure avec une diminution de ΔG comprise entre -80 et -160 meV/atome pour une stœchiométrie $Zr_2(Al_{0,5}, A_{0,5})C$.

Lapauw *et al.* [17] ont étudié la possibilité de stabiliser Zr_2AlC par l'ajout de Nb et Sn, respectivement sur le site M et A. Les composés quaternaires formés $(Zr, Nb)_2AlC$ et $Zr_2(Al, Sn)C$ étaient stables sur toute la gamme de composition et la substitution a bien permis d'augmenter la proportion de phase MAX dans les échantillons. Avec une double substitution, des échantillons contenant quasiment uniquement la phase 211 $(Zr, Nb)_2(Al, Sn)C$, sans phase secondaire $(Zr, Nb)C$, ont été obtenus. Les effets de l'ajout de Nb et Sn sur la structure cristallographique, et notamment les distorsions engendrées sur les sites octaédriques ou trigonaux, ont aussi été étudiés. Ces distorsions viennent des différences de taille des noyaux atomiques des éléments se trouvant dans les sites M et A. Ces analyses ont montré que dans la phase Zr_2AlC , la distorsion prismatique est importante mais peut être réduite dans le cas de



l'ajout de Nb et Sn, ce qui viendrait stabiliser la phase MAX. Aucune règle de stabilité sur la distorsion de site n'a été présentée mais une corrélation entre les tailles des éléments M et A, soit une stabilité stérique, a été démontrée. Un petit atome M associé à un petit atome A, et inversement, formerait ainsi plus facilement une solution solide stable. Les phases MAX Zr-Al-C et Hf-Al-C combinent un élément M volumineux avec un atome A de petite taille, ce qui explique les difficultés rencontrées pour les synthétiser. Mais dans les travaux de Lapauw *et al.*, l'ajout de Nb réduit la taille moyenne des atomes sur le site M et l'ajout de Sn l'augmente sur le site A, diminuant ainsi les distorsions dans la structure. La création de ces solutions solides pourrait donc permettre de s'approcher de phases MAX difficiles à synthétiser à cause d'un manque de stabilité. Néanmoins, la substitution de certains éléments par d'autres dans la structure entraîne aussi une modification des propriétés des matériaux obtenus [81–83].

L'obtention des phases MAX, substituées ou non, est également conditionnée par les paramètres de synthèse et les techniques utilisés. Celles-ci seront décrites dans le paragraphe suivant.

I.3.2. Méthodes de synthèse

L'élaboration de massifs de phases MAX peut être réalisée par de nombreuses voies [77,84,85]. Certaines méthodes mènent à l'obtention de matériaux massifs, pouvant être réduits en poudre dans une étape ultérieure, et d'autres à la synthèse d'échantillons sous forme de films minces. L'étude bibliographique s'est ici limitée aux techniques permettant d'obtenir des poudres et des massifs de phases MAX dans les trois systèmes considérés.

I.3.2.1. Poudres et massifs

Les méthodes de synthèse qui nous ont intéressés dans ces travaux sont des méthodes de réaction à l'état solide, où les constituants sont pris sous forme de poudres ou précurseurs et placés à haute température pour les faire réagir. Les synthèses sont généralement réalisées à des températures comprises entre 1100 et 1700 °C sous atmosphère protectrice. Des techniques comme le frittage naturel (Pressureless Sintering) [86–88] ou la synthèse par combustion autopropagée (SHS : Self-propagating High-temperature Synthesis) [89–93] ont été très étudiées, notamment du fait de leur facilité de mise en œuvre.

I.3.2.1.1. Premières synthèses

Des méthodes basées sur la densification simultanée ont aussi été considérablement étudiées, comme le Pressage à chaud (Hot Pressing ou HP) [94–97] ou le Pressage isostatique



à chaud (Hot Isostatic Pressing ou HIP) [98,99]. Le pressage à chaud a notamment permis, dès 1997, de synthétiser des échantillons de phases MAX denses et de hautes puretés. Barsoum *et al.* ont décrit la synthèse d'échantillons massifs de Ti_2AlC , denses, obtenus par un traitement à 1600 °C pendant 4 heures sous 40 MPa, en partant d'un mélange initial de Ti, Al_4C_3 et graphite [1]. Le traitement HIP du même mélange de poudres sous 40 MPa pendant 30 heures à 1300 °C a mené à un échantillon quasi-pur en Ti_2AlC avec deux phases secondaires Al_2O_3 et Ti_3P , des impuretés, en quantités inférieures à 4 vol.% [16].

Hong *et al.* [75] ont synthétisé en 2004 par HP, à partir d'un mélange de Ti, Al, TiC et carbone élémentaire avec un ratio 0,5 TiC/1,5 Ti/1,0 Al/0,5 C, des échantillons purs en Ti_2AlC après hot pressing à 1400 °C pendant 1 ou 3 heures. Une pression de 30 MPa a été appliquée, pour atteindre des densités finales de 96 % et 98 % de la densité théorique.

La technique du Hot Pressing est aussi la seule, à notre connaissance ayant été étudiée pour la synthèse des phases MAX des systèmes contenant du zirconium ou de l'hafnium. Lapauw *et al.* [40] ont synthétisé la phase Zr_2AlC , avec une pureté maximale de 67 wt.%. L'échantillon contenait aussi 33 wt.% de ZrC après un palier à 1525 °C pendant 30 min sous 20 MPa. La synthèse, qui visait la phase de stœchiométrie Zr_3AlC_2 , a été réalisée à partir des poudres de ZrH_2 , Al et C, mélangées dans un ratio Zr:Al:C de 3:1,2:1,8. Seule la phase MAX 211 a été obtenue, ce qui correspond à un mélange de composition 2 Zr/0,8 Al/1,2 C. Un excès de carbone et un déficit en aluminium par rapport à la composition visée ont donc favorisé la formation de la phase Zr_2AlC . Cette tendance est contraire à ce qui est observé dans le système Ti-Al-C, et elle n'a pas pu être expliquée. Pour un palier à une température inférieure de 1525 °C, la réaction n'était pas complète et la phase intermétallique Zr_2Al_3 a été détectée, avec la phase majoritaire ZrC. Pour une température plus élevée, à 1575 °C, les phases Zr_3AlC_2 et Zr_2Al sont apparues, par décomposition respectivement de Zr_2AlC et Zr_3AlC_2 .

La synthèse de l'autre phase MAX du système, Zr_3AlC_2 , a aussi été étudiée par HP par la même équipe [41]. Cette phase a été obtenue par le même mélange de poudre que précédemment mais avec un ratio 4 ZrH_2 /1,25 Al/2,6 C, là aussi pour viser la composition de la phase MAX de stœchiométrie « n+1 », soit Zr_4AlC_3 . Un échantillon contenant 61 mol.% de Zr_3AlC_2 , 31 mol.% de ZrC, et 8 mol.% de $ZrAl_2$, a été obtenu pour un palier à 1500 °C pendant 30 min sous une charge de 20 MPa. Une température plus faible a été nécessaire dans ce cas pour former la stœchiométrie 312, due probablement à un mélange initial favorisant l'obtention de cette phase.



Dans le système Hf-Al-C, les deux phases MAX de stœchiométrie 211 et 312 ont aussi été synthétisées par Hot Pressing [42]. L'hydrure HfH₂ a été choisi en tant que réactif dans un mélange avec Al et C, dans des ratios 4/1,25/2,6 et 3/1,2/1,8 pour viser respectivement Hf₄AlC₃ et Hf₃AlC₂. Le traitement HP a été réalisé à 1550 °C pendant 30 min sous 30 MPa. La phase Hf₃AlC₂ a été observée avec le mélange le plus riche en Hf, et Hf₂AlC a été détectée avec le mélange plus pauvre en Hf. Dans le système avec l'hafnium, un déficit en Al et un excès en carbone semblent donc être bénéfiques aussi. La phase HfC était majoritaire et l'intermétallique HfAl₂ a été détecté. Les phases MAX ont été synthétisées à environ 30 wt.% dans les échantillons.

Dans la synthèse des phases MAX, des taux d'avancement élevés sont difficiles à obtenir à cause de leur stabilité et de réactions concurrentes, notamment celles formant les carbures binaires et les intermétalliques M_xAl_y. **La limitation est donc de synthétiser des phases MAX avec une haute pureté.** Les techniques de synthèse assistées par un courant électrique permettent d'améliorer la mobilité des espèces et d'avoir des rampes de températures plus importantes permettant de réduire considérablement les durées de traitement. Ces conditions pourraient favoriser la présence de phases MAX et limiter la formation de phases secondaires. Deux techniques de synthèse assistées par courant électrique ont été étudiées dans ces travaux : le four à arc et le Spark Plasma Sintering (SPS), qui seront explicitées dans les paragraphes suivants. Le frittage naturel, qui est plus traditionnel, a été sélectionné comme technique de référence pour déterminer l'intérêt de l'utilisation d'un courant électrique. Un résumé de la bibliographie sur ces trois techniques sera donc présenté ci-dessous. Les paramètres tels que la température et le temps de palier, la composition du mélange initial de poudre ainsi que la pression, pour les techniques sous charge, sont des paramètres pertinents et ont donc été rapportés ici.

I.3.2.1.2. Frittage naturel

Le frittage naturel ou « pressureless sintering » (PS) est la méthode la plus fréquente pour synthétiser des phases MAX en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa flexibilité en termes de précurseurs. De plus, les matériaux produits par les méthodes sous pression étant très denses, ils peuvent être difficiles à réduire en poudre. Le PS permet de synthétiser des échantillons présentant des porosités de l'ordre de 30 %, facilitant cette étape de retour à l'état pulvérulent. Cette technique, avec des paramètres ajustés, permet d'obtenir des échantillons purs, comprendre ici ne contenant pas de phases secondaires, jusqu'à environ 95 %.



Par cette méthode, de nombreuses compositions de phases MAX ont pu être synthétisées. Concernant les compositions d'intérêt de ces travaux, le système contenant du titane est celui ayant reçu le plus d'intérêt de la communauté. En 2008, Hashimoto *et al.* [100] ont synthétisé des massifs purs en Ti_2AlC par frittage réactif d'un mélange $Ti/Al/0,75 TiC$ à $1300\text{ }^\circ C$ pendant 4 heures. L'ajout de 5 wt.% d' Al_2O_3 a permis d'augmenter la densité du massif de 94 % à 96 %. Li *et al.* [76] ont utilisé l'hydruure TiH_2 pour réaliser la synthèse de Ti_2AlC avec des ratios $3 TiH_2/1,5 Al/1 C$ et $2 TiH_2/1,5 Al/1 TiC$ pour un traitement à $1400\text{ }^\circ C$ pendant 2 heures. Les échantillons contenaient majoritairement la phase MAX 211, avec TiC comme phase secondaire.

Gauthier-Brunet *et al.* [101] ont synthétisé un échantillon riche en Ti_2AlC , avec des traces de TiC et Ti_3AlC_2 après un frittage à $1400\text{ }^\circ C$ pendant 1 heure à partir du mélange des poudres de Ti , Al_4C_3 et C dans les proportions 8:1:1. L'analyse DRX en température leur a permis d'étudier les mécanismes de réaction du mélange en fonction de la montée en température (Figure 14).

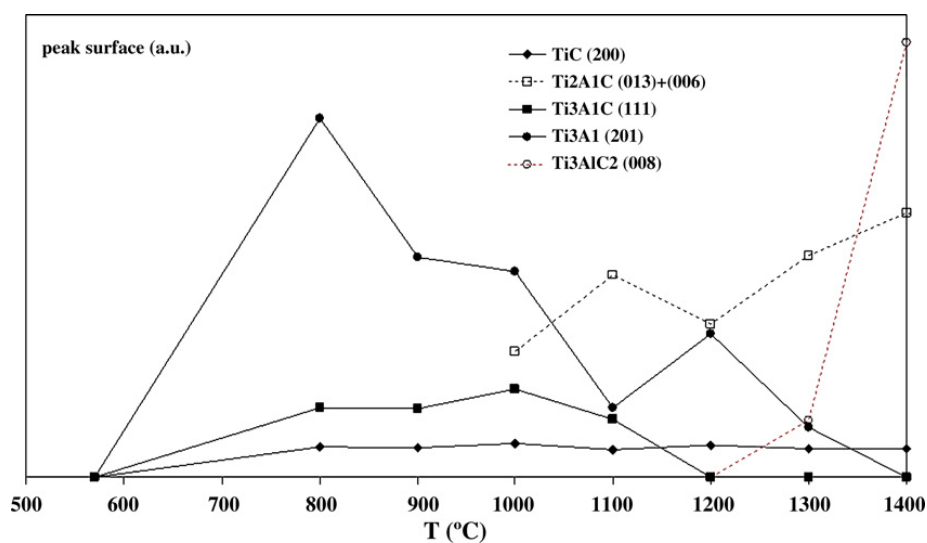


Figure 14 : Proportion des aires de pics des phases présentes dans l'échantillon en fonction de la température [101]

Jusqu'à $1100\text{ }^\circ C$, les phases TiC , Ti_3Al se forment. La phase Ti_3AlC est détectée au microscope électronique à balayage (MEB) à l'interface entre Ti_3Al et la matrice ($Al_4C_3 + C$). La phase MAX Ti_2AlC commence à se former vers $1000\text{ }^\circ C$ à l'interface entre Ti_3AlC et la matrice ($Al_4C_3 + C$) et sa proportion augmente jusqu'à $1400\text{ }^\circ C$. Aucun pic de diffraction attribuable à cette phase n'est identifiable à $900\text{ }^\circ C$. Entre 1200 et $1400\text{ }^\circ C$, Ti_2AlC est probablement formée par réaction entre Ti_3AlC et C car il n'y a plus de réactif de départ, d'après



le diffractogramme réalisé à cette température. La phase Ti_3AlC disparaît ensuite à 1200 °C , possiblement à cause de sa cinétique de formation plus faible que celle de Ti_2AlC . La phase Ti_3AlC est donc transitoire et n'est plus détectée en DRX. Au-dessus de 1300 °C , la phase Ti_3AlC_2 est formée, par réaction entre Ti_2AlC et TiC .

La synthèse des phases MAX des systèmes contenant du zirconium a été tentée une seule fois dans la littérature à partir de ZrH_2 , Al et C (ou ZrC) mais aucune phase MAX n'a été obtenue [18]. Les échantillons contenaient seulement la phase carbure binaire ZrC et des phases intermétalliques ($ZrAl_2$ ou Zr_2Al_3 , Tableau 5). Les proportions de ces phases n'ont pas été communiquées dans l'article.

Tableau 5 : Résumé des paramètres utilisés pour la synthèse par frittage réactif de Zr_2AlC par [18]

Phase visée	Mélange de poudre initial (broyage 30 min)	Température de réaction (°C)	Phases cristallines (base de données ICDD)
Zr_2AlC	$2 ZrH_2 + 1,05 Al + 0,95 C$	1900	ZrC
	$1,05 ZrH_2 + 1,05 Al + 0,95 ZrC$	1900	ZrC
	Poudres ayant réagi à 1300 °C	1900	ZrC
	$2 ZrH_2 + 1,05 Al + 0,95 C$	1450	$ZrC + ZrAl_2$
	$2 ZrH_2 + 1,05 Al + 0,95 C$	1300	$ZrC + ZrAl_2$
	$1,05 ZrH_2 + 1,05 Al + 0,95 ZrC$	1300	$ZrC + ZrAl_2$
	$2 ZrH_2 + 1,05 Al + 0,95 C$	1150	$ZrC + ZrAl_2$

La synthèse des phases du système Hf-Al-C n'a, à notre connaissance, pas été étudiée par frittage réactif.

I.3.2.1.3. Four à arc

Une autre méthode, très communément utilisée dans l'industrie car rapide et facile à mettre en œuvre, est le four à arc [102–104]. Cette méthode permet de produire des matériaux polycristallins par fusion des poudres à l'aide d'un arc électrique.

Les premières synthèses sur les phases MAX ont été réalisées par four à arc. En 1980, Schuster *et al.* [15] ont décrit la synthèse de quelques phases MAX de stœchiométrie 211 (Cr_2AlC , V_2AlC and Ti_2AlC) par fusion à l'arc. L'existence et la stabilité de ces phases ont donc pu être prouvées.



Cette technique de synthèse a par la suite été peu étudiée. Quelques articles sur la synthèse de Ti_2AlC pour former des composites avec l'alliage Ti-Al-Cr ont été publiés [105–107]. En 2015, les transformations de phases dans le système Ti-Al-C ont été étudiées par Sleptsov *et al.* [108] par fusion à arc et des échantillons contenant les deux phases MAX du système ainsi que des phases intermétalliques ont été obtenus. Ces phases sont stables sur un large domaine de température, de 650 °C jusqu'à 1400 °C environ. Après cette température, la quantité de Ti_2AlC diminue et il a été montré par calculs thermodynamiques qu'elle disparaissait à environ 1580 °C. La quantité de phase liquide et de Ti_3AlC_2 augmente ensuite jusqu'à 1770 °C, jusqu'à obtenir seulement du liquide et la phase carbure TiC_{1-x} .

Aucune synthèse des phases MAX des systèmes Zr-Al-C et Hf-Al-C n'a été rapportée, à notre connaissance, dans la littérature, par fusion à l'arc.

I.3.2.1.4. Spark Plasma Sintering

La technique SPS a aussi été étudiée [109] et donne de bons résultats. Cette méthode consiste à soumettre l'échantillon au passage d'un courant pulsé avec l'application simultanée d'une pression uniaxiale. Les vitesses de montée en température atteignables avec cette technique sont très élevées (plusieurs centaines de degrés par minutes) et la croissance granulaire dans le matériau est donc limitée par l'utilisation de durées de frittage très courtes, permettant d'obtenir des échantillons très denses avec une microstructure contrôlée. Cette technique a été utilisée dans de nombreuses études pour synthétiser des phases MAX variées.

Zhou *et al.* [110] ont étudié en 2005 la synthèse par SPS de la phase MAX Ti_2AlC à partir des poudres élémentaires Ti, Al et C dans un ratio 2:1,2:1. L'aluminium y est apporté en excès pour contrebalancer sa perte par vaporisation, d'autant plus prononcée que les rampes de montée en température sont importantes. Ils ont obtenu un échantillon monophasé en analyse DRX après un palier de 8 min à 1100 °C avec une rampe de 80 °C/min, sous 30 MPa. Cette température de 1100 °C est bien plus basse que les températures nécessaires à la synthèse de cette phase par d'autres méthodes (environ 1400 °C pour du HP ou du frittage réactif). L'impact de la composition du mélange de départ et de la température de palier sur la composition finale des échantillons est rapportée (Figure 15).



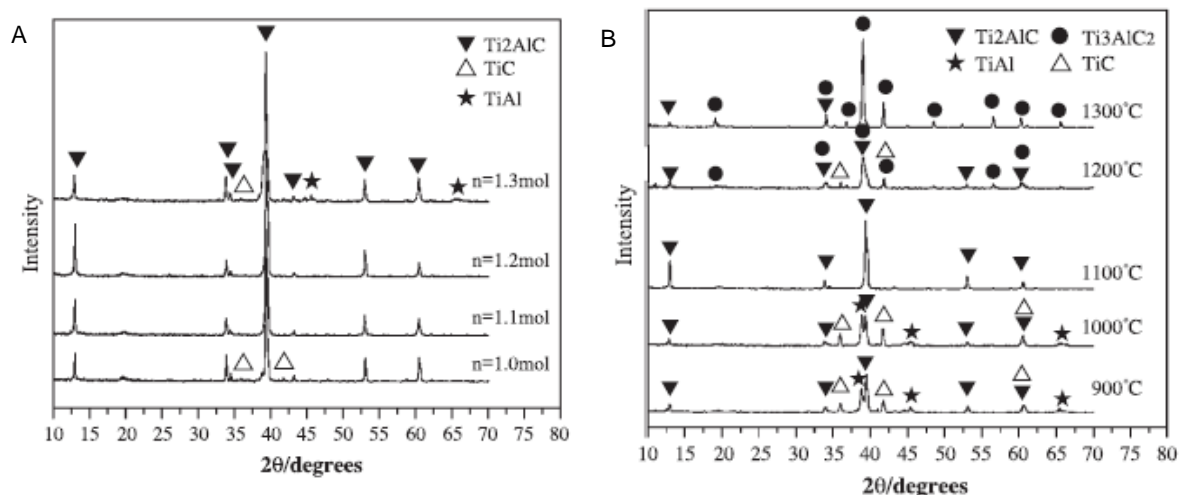


Figure 15 : Diffractogrammes A. des produits frittés à 1100 °C avec le mélange de départ Ti:Al:C = 2:n:1 pour n = 1,0, 1,1, 1,2 et 1,3 et B. des produits frittés à différentes températures pour une composition de départ de Ti:Al:C = 2:1,2:1 [110]

Pour un traitement à 1100 °C (Figure 15 A), avec une composition 2:1:1, la phase majoritaire de l'échantillon est Ti_2AlC mais une grande proportion de TiC a été détectée. Pour un léger excès de Al, l'échantillon ne contient que la phase Ti_2AlC , ce qui confirme que cet excès est bénéfique. Pour plus d'Al dans le mélange, les phases $TiAl$ et TiC sont de nouveau présentes. Pour un ratio constant 2:1,2:1 du mélange de départ (Figure 15 B), de 900 à 1000 °C, la phase Ti_2AlC ainsi que les deux phases transitoires TiC et $TiAl$ sont détectées. Une température de 1100 °C permet un avancement plus important de la réaction de formation et l'obtention d'un échantillon monophasé en la phase MAX visée. À 1200 °C, TiC commence à apparaître mais disparaît à 1300 °C, alors que la phase Ti_3AlC_2 est présente, ce qui prouve qu'à cette température TiC réagit avec Ti_2AlC pour former Ti_3AlC_2 .

Wang *et al.* [68] ont réalisé la synthèse par SPS sous vide de Ti_2AlC à partir d'un mélange Ti, Al et C dans un ratio 2:1:1. Le cycle consistait en une rampe de 80 °C/min et d'un palier de 8 min à 1200 °C, sous une charge de 30 MPa. Bien que Ti_2AlC soit majoritaire, les échantillons contenaient néanmoins une petite proportion de TiC résiduel. Avec une augmentation de la température à 1300 °C, seul TiC a été détecté par DRX. Par calculs thermodynamiques, il a été montré que, dans le système Ti-Al-C, la phase TiC est la plus stable, expliquant sa présence systématique dans les échantillons.

Jeong *et al.* [111] ont synthétisé des échantillons quasi-purs en Ti_2AlC avec un palier à 1100 °C pendant 10 min, et une rampe en température de 100 °C/min. Une pression de 50 MPa a été appliquée pendant le cycle. Un mélange Ti:Al:C = 1:1,1:1 a été utilisé et des impuretés

ont été décelées dans l'échantillon pour une proportion différente en aluminium dans le mélange initial. Bien que seule la phase Ti_2AlC ait été détectée en DRX, la détermination des conductivités thermiques et électriques de l'échantillon ont permis de mettre en évidence la présence probable de phases secondaires dans celui-ci, réduisant ces propriétés (conductivité thermique de $31,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et conductivité électrique de $1,91.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ au lieu de $46 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $2,8.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ pour la phase Ti_2AlC pure [23]).

La synthèse des phases MAX Zr_2AlC et Hf_2AlC n'a, à notre connaissance, pas été rapportée dans la littérature par SPS.

L'obtention de céramiques riches en phases MAX sera un objectif visé pour les techniques par voie poudre, présentées précédemment. La synthèse sera réalisée par le biais d'une technique traditionnelle, le frittage naturel, et de deux techniques assistées d'un courant électrique : la fusion à l'arc et le SPS. Ces techniques devraient permettre, par l'action du courant d'améliorer la mobilité des espèces et donc de synthétiser des échantillons contenant de plus grandes proportions en phases MAX, permettant ainsi de tirer le meilleur parti des propriétés originales de ces matériaux.

I.3.2.2. Synthèse par voie liquide

La voie de synthèse à partir de précurseurs précéramiques est une méthode d'élaboration des matériaux relativement récente, les premiers travaux datant des années 1950. Elle est aussi appelée « PDCs » pour Polymer-Derived Ceramics [112]. Elle se base sur la formation, à partir de monomères, de macromolécules dont la composition peut être ajustée directement à l'échelle atomique. C'est une voie qui permet une bonne maîtrise de la structure moléculaire et donc des propriétés finales des matériaux synthétisés. Le développement de cette technique a permis des avancées notables dans le domaine des matériaux céramiques, comme le développement de fibres céramiques, de revêtements ou l'élaboration de céramiques stables jusqu'à très hautes températures ($> 2000 \text{ }^\circ\text{C}$). Un autre avantage clé de cette technique réside dans la grande polyvalence des voies de mise en forme pouvant être utilisées, du fait de l'état liquide des produits. Des formes complexes peuvent ainsi être obtenues, ce qui reste difficile à obtenir par les voies traditionnelles d'élaboration.

La grande majorité des travaux sur les PDCs se base sur des polymères à base de silicium. Les tout premiers travaux en 1956 traitent justement de la formation de SiC par la décomposition thermique des polyalkylsilanes [113]. D'autres articles apparaissent dans les années 1960, dans lesquels les équipes de Ainger et Herbert [114], et Chantrell et Popper [115]



préparent des matériaux non-oxydes à base de silicium à partir de précurseurs moléculaires. Yajima *et al.* [116] étudient la fabrication de fibre de SiC ayant de bonnes propriétés mécaniques en traction. Les premiers polymères dont la transformation vers des céramiques a été étudiée sont des polysilazanes, polysiloxanes et polycarbosilanes. L'équipe de Verbeek *et al.* ont, avec ces derniers, obtenu des fibres de composition $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ [117]. Ces premiers travaux, utilisant des précurseurs céramiques de silicium, ont ensuite pavé la voie pour la fabrication de céramiques non-oxydes de composition plus variée, mises en forme avec de nouvelles techniques permettant notamment l'obtention de formes complexes.

I.3.2.2.1. Principe de la voie PDC

La transformation du polymère précéramique vers une céramique cristallisée se déroule en 4 étapes, comme explicitée en Figure 16.

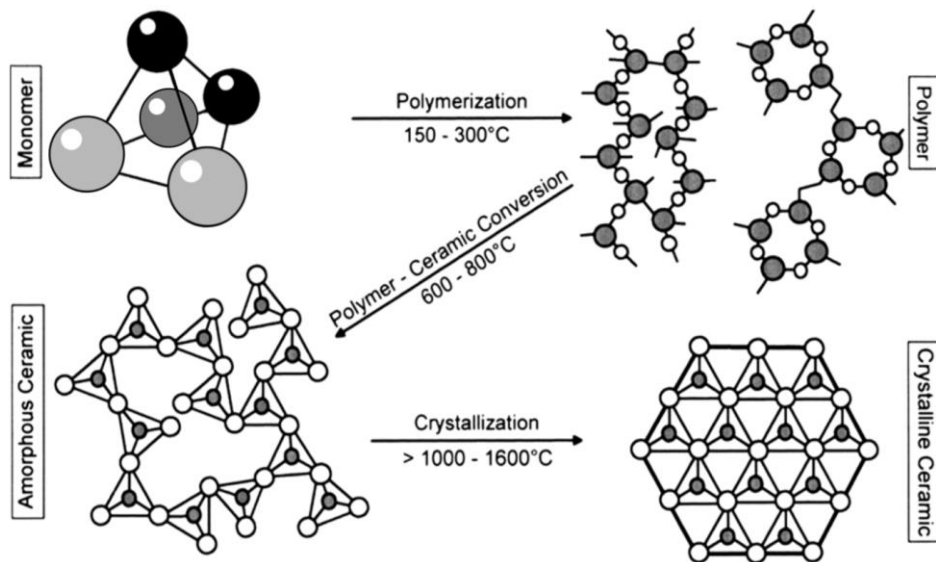


Figure 16 : Différentes étapes du processus de transformation des précurseurs moléculaires en céramique cristallisée [118]

Dans un premier temps, les précurseurs moléculaires réagissent entre eux et se lient en un réseau pour former l'édifice polymérique. Cette création de liaisons correspond à l'étape de polymérisation, catalysée chimiquement ou activée thermiquement [112]. La composition des matériaux finaux peut être ajustée en modifiant la nature des atomes constituant le squelette des précurseurs ainsi que les groupes liés à ce squelette. Les précurseurs les plus utilisés pour les synthèses PDC sont ceux contenant du silicium, appelés polycarbosilanes et étant constitués d'un squelette de silicium entouré d'atomes d'hydrogène et de carbone. D'autres éléments

peuvent être substitués dans le squelette pour ajuster la stabilité thermique, la solubilité du polymère obtenu ainsi que ses propriétés rhéologiques (Figure 17). Des précurseurs polymériques, ne contenant pas de silicium, ont également été utilisés pour synthétiser notamment des carbures ou des nitrures simples de métaux de transition (par exemple TiN, AlN et BN) [119–121]. De plus, il est possible d'ajouter des charges, dites actives si elles réagissent avec les précurseurs (par exemple des particules métalliques) ou de types passives, afin d'ajuster le retrait du matériau lors du traitement thermique ou de modifier sa composition.

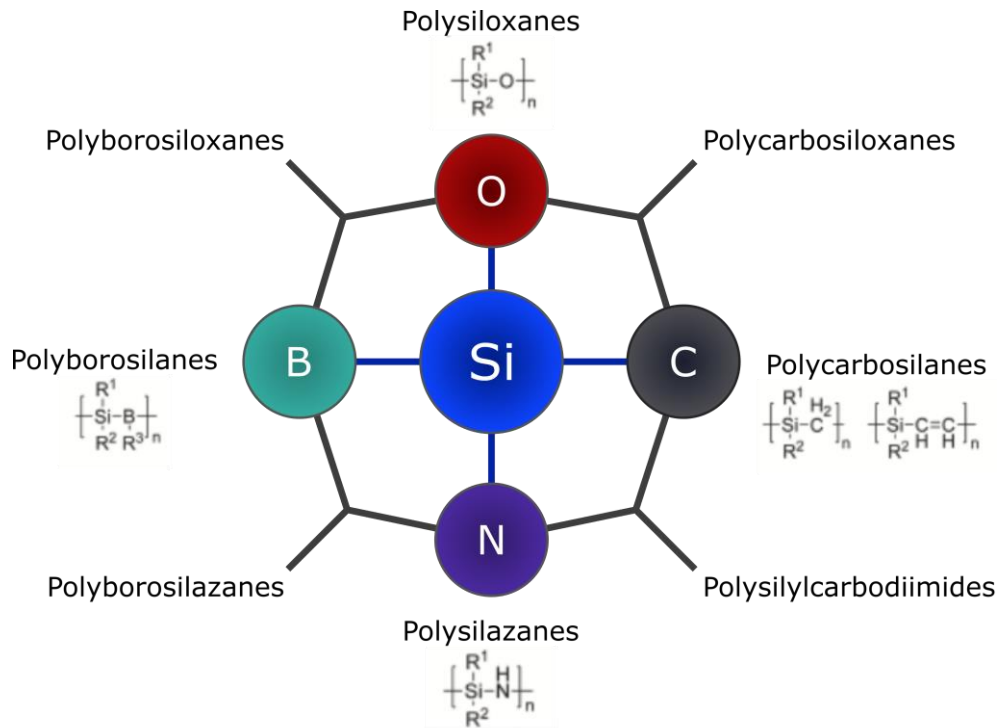


Figure 17 : Différents polymères précéramiques à base de silicium

La deuxième étape du procédé correspond à la transformation du polymère en une céramique. Le produit polymérique, mis en forme, subit ensuite un traitement thermique, la pyrolyse, au cours duquel une céramique amorphe est formée. Lors de ce traitement thermique, le polymère peut réagir avec l'atmosphère pour créer de nouvelles liaisons ou certaines liaisons peuvent se rompre, menant à la volatilisation de fragments de la structure de départ. Le rendement céramique de ce traitement thermique est défini par la masse de produit obtenu après traitement sur la masse initiale de précurseur. Une grande proportion de fragments volatils dans le composé mène à un rendement bas, mais des pourcentages atteignant 90 % ont été observés dans le cas de polyferrocènes réticulés [112,122]. Le degré de réticulation, la présence de charges (actives ou passives) ainsi que les paramètres de pyrolyse (la température et le temps de palier ou son atmosphère) modulent la composition de la céramique obtenue et son

rendement céramique. Un des avantages indéniables de la voie PDC est la grande variété de voies de mise en forme possibles. Des techniques telles que le coulage (dont le tape-casting) [123,124], l'extrusion [125], le tirage de fibres [126] et des techniques de revêtements (dip-coating, spin-coating, spraying) [127,128] sont facilement mises en œuvre. Néanmoins, l'utilisation de ces techniques requiert une viscosité adaptée, voire ajustée, grâce au contrôle chimique ou thermique de la structure du polymère, dès l'étape de synthèse.

La céramique obtenue après pyrolyse étant généralement amorphe, un deuxième traitement thermique à plus haute température est réalisé pour mener à la cristallisation des phases et l'obtention d'un réseau cristallographique ordonné. La température est en général supérieure à 1000 °C et l'atmosphère reste contrôlée, pour éviter notamment l'oxydation des phases carbures ou nitrures.

I.3.2.2.2. Vers la synthèse des phases MAX

La synthèse des phases MAX par la voie PDC a été relativement peu étudiée jusqu'à présent. La seule phase MAX ayant été synthétisée est la phase Ti_3SiC_2 , phase MAX très étudiée par ailleurs et synthétisable par voie polymère du fait des connaissances déjà acquises sur les polycarbosilanes. Pour synthétiser cette phase, différentes sources de titane ont été utilisées : la poudre métallique de titane ou des composés organométalliques.

En 2008, Yongming *et al.* [129] ont synthétisé un produit contenant 93 wt.% de Ti_3SiC_2 à partir du PCS et d'une poudre de Ti élémentaire avec un ratio Ti:Si de 3:1 et avec un traitement thermique à 1400 °C pendant 2 heures sous argon. Yang *et al.* [130] ont obtenu une poudre de Ti_3SiC_2 de haute pureté par réaction entre le polycarbosilane (PCS) et une poudre de titane métallique avec un ratio Ti:Si de 3:1,5 et un traitement thermique à 1500 °C pendant 30 min. L'incidence de la température de pyrolyse a été étudiée mais peu d'influence a été montrée. Par réaction entre un PCS et de l'hydrure TiH_2 , l'équipe de Yang *et al.* [131] a également obtenu cette phase pour un ratio Ti:Si de 3:1,5 et après une pyrolyse à 700 °C pendant 30 min suivi d'un traitement thermique à 1500 °C pendant 30 min. La proportion de Ti_3SiC_2 dans l'échantillon a été estimée à 96 wt.% à partir d'une analyse des intensités relatives des pics de diffraction de ces phases. Des essais ont aussi été réalisés avec d'autres précurseurs de silicium. Les auteurs ne donnent pas d'information dans ces articles sur les rendements céramiques observés.

Luo *et al.* [132] ont utilisé du poly(méthylsilaacétylène) (PSCC, Figure 18 A) et du titane métallique, formant la phase Ti_3SiC_2 après un traitement thermique à 1300 °C. Proust *et al.*



[133] ont utilisé l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS, SMP-10, Starfire Systems Incorporation, Figure 18 B) comme précurseur de silicium chargé en nano-particules de titane afin de synthétiser des céramiques Si-C-Ti.

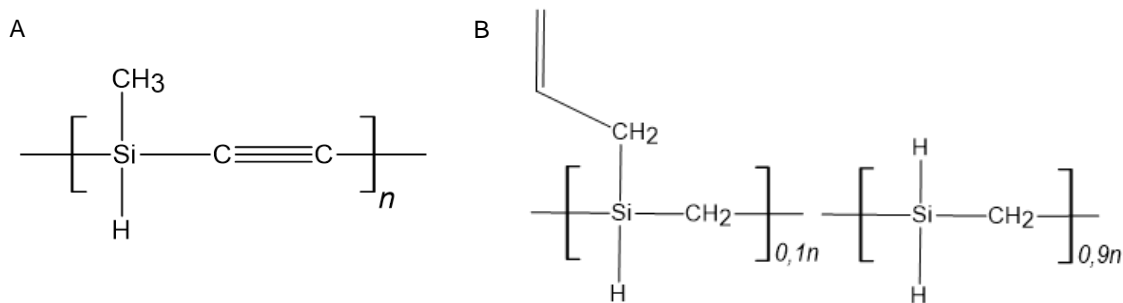


Figure 18 : Structure des polymères A. PSCC et B. AHPCS

Ils suggèrent que le titane et le carbure de titane, formé *in-situ*, réagissent avec le polymère AHPCS et les radicaux de Si présents, pour former les phases Ti_5Si_3 et Ti_3SiC_2 , détectées par DRX, après une pyrolyse à 1000 °C. Des rendements céramiques compris entre 75 et 87 wt.% sont mesurés, augmentant avec la quantité de Ti métallique ajoutée. Pour des températures de traitement plus élevées, les auteurs ont obtenu des céramiques nano-composites contenant les phases TiC/SiC.

Dans les systèmes visés dans ces travaux (Ti-Al-C, Zr-Al-C et Hf-Al-C), seul celui du titane a été à notre connaissance exploré pour la synthèse des phases MAX à l'aide de précurseurs précéramiques. En fin d'année 2020, l'équipe de Vijay *et al.* [134] a cherché à obtenir la phase Ti_2AlC par la fabrication d'une pâte chargée en particules métalliques. Un polymère thermodurcissable, une résine phénol-formaldéhyde, est utilisé comme source de carbone, et mélangé par broyage avec les poudres élémentaires de Ti et Al. Le mélange est ensuite séché et pressé pour obtenir des pastilles. Après un traitement thermique sous argon à 1200 °C, du carbure de titane et des phases aluminures sont détectées, ainsi que la phase Ti_2AlC en faible proportion. Beaucoup de phases oxydes sont aussi détectées, probablement présentes due à des contaminations lors des manipulations. Cet article traite donc de la synthèse d'une phase MAX par voie polymère mais à partir d'un précurseur en phase liquide et d'un précurseur solide. Afin d'obtenir une meilleure homogénéité de l'échantillon final et d'avoir un meilleur contrôle sur les paramètres, il a été décidé dans ces travaux de travailler avec des précurseurs seulement liquides. Dans la littérature, il n'existe, à notre connaissance, aucun article sur la synthèse des phases MAX à partir de précurseurs uniquement liquides.

Cette partie a donc permis de présenter les principales méthodes de synthèse pouvant mener à l'obtention de phases MAX. Les voies les plus utilisées sont les méthodes métallurgiques, partant de mélanges de poudres traités en température. Néanmoins, il est aussi possible de travailler, avec la méthode PDC, à une échelle plus locale par l'utilisation de précurseurs précéramiques permettant de mieux contrôler la structure et donc les propriétés du matériau final.

Comme exposé précédemment, les phases MAX sont donc des matériaux d'intérêt pour des domaines variés d'applications, comme le stockage de l'énergie ou la résistance à des milieux exigeants. Mais ces composés peuvent également servir de précurseurs à la synthèse d'autres phases. En effet, au début des années 2010, à l'Université de Drexel (Philadelphie, USA), Naguib *et al.* découvrent qu'il est possible de synthétiser des phases lamellaires après ablation chimique des phases MAX [135].

I.4. Nouvelles phases lamellaires : les phases MXènes

Ces phases 2D, carbures et nitrures de métaux de transition, sont appelés MXènes car l'élément A est sélectivement retiré de la structure. Le suffixe -ène fait référence au graphène, matériau 2D découvert en 2004 par Novoselov et Geim [136] et ayant rapidement attiré l'attention par sa mobilité électronique ($2.10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), sa conductivité thermique ($2800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et son module d'Young ($E \approx 1 \text{ terapascal}$) élevés pour des applications dans des domaines variés, allant du stockage de l'énergie à l'électronique [137–139]. D'autres phases bi-dimensionnelles sont ensuite découvertes, telles que le stanène, le germanène et le silicène, respectivement formes allotropiques de l'étain, du germanium et du silicium. L'intérêt de ces nouvelles phases MXènes réside dans la possibilité de moduler leur composition en variant les éléments les composant et permettant donc par extension d'ajuster leurs propriétés.

I.4.1. Synthèse à partir des phases MAX

En 2011, Naguib *et al.* [140] rapportent l'obtention d'un nouveau matériau 2D par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) concentrée à 50 mol.% d'une poudre de Ti_3AlC_2 . Une structure dite « accordéon » est observée, dû au départ brutal de H_2 (Figure 19).



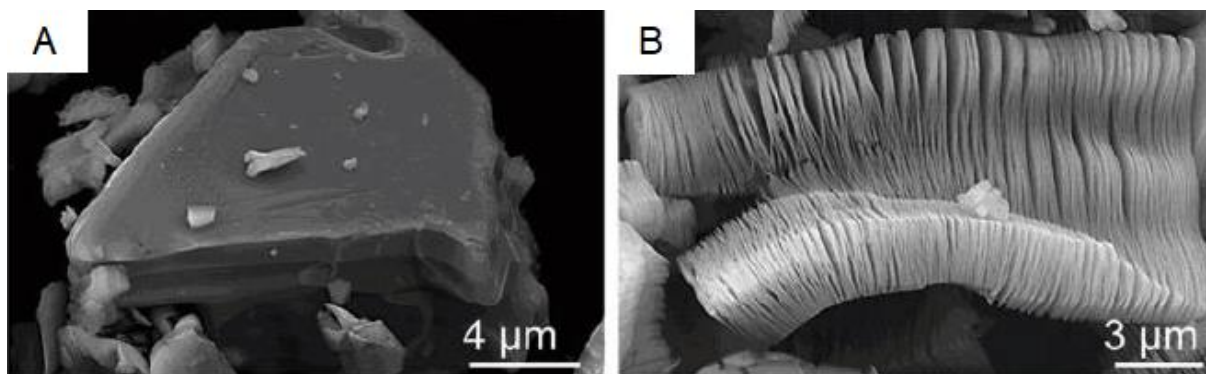


Figure 19 : Micrographies A. d'un grain de Ti_3AlC_2 et B. d'un grain de Ti_3C_2 après attaque HF [141]

Après l'ablation, une étape de centrifugation permet de séparer le produit du surnageant acide. Le matériau obtenu est constitué d'un empilement de feuillets de carbure de titane Ti_3C_2 , dont la surface présente des groupements fonctionnels F, O, et OH (notés Multi- $Ti_3C_2T_x$ en Figure 20). Cette famille de matériaux est de formule $M_{n+1}X_nT_x$, avec M et X les éléments issus de la phase MAX de départ et T les groupements fonctionnels de surface

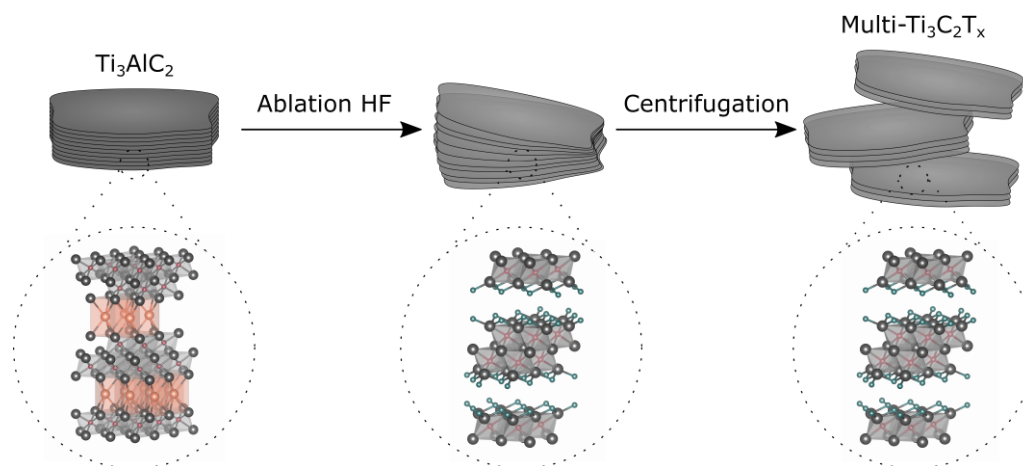
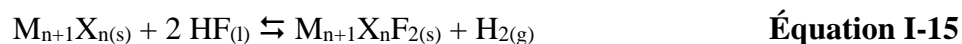
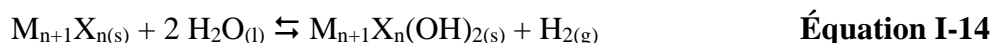
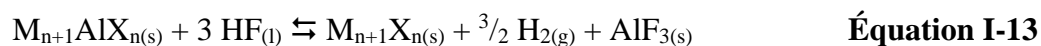


Figure 20 : Schéma de la synthèse des MXènes par HF, adaptée de [142]

Les réactions mises en jeu (Équation I-13 à Équation I-15) lors du traitement d'une phase MAX contenant de l'aluminium par de l'acide fluorhydrique sont présentées ci-dessous :



Une vingtaine d'autres composés ont pu être obtenus par variation des éléments M et X (par exemple Ti_2C , Ti_2N , V_2C , Ti_3CN et Ta_4C_3) ainsi que des matériaux présentant une solution solide sur le site M [141,143,144] (Figure 21).

1 IA												13 BIA						14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA										
1	H																																			
2	Li	3	Be																	4		5		6		7										
3	Na	4	Mg																	8		9		10		11										
4	K	5	Ca	6	Sc	7	Ti	8	V	9	Cr	10	Mn	11	Fe	12	Co	13	Ni	14	Cu	15	Zn	16	Ga	17	Ge	18	As	19	Se	20	Br	21	Kr	
5	Rb	6	Sr	7	Y	8	Zr	9	Nb	10	Mo	11	Tc	12	Ru	13	Rh	14	Pd	15	Ag	16	Cd	17	In	18	Sn	19	Sb	20	Te	21	I	22	Xe	
6	Cs	7	Ba	8	Lanthanides		9	Hf	10	Ta	11	W	12	Re	13	Os	14	Ir	15	Pt	16	Au	17	Hg	18	Tl	19	Pb	20	Bi	21	Po	22	At	23	Rn
7	Fr	8	Ra	9	Actinides		10	Rf	11	Db	12	Sg	13	Bh	14	Hs	15	Mt	16	Ds	17	Rg	18	Cn	19	Nh	20	Fl	21	Mc	22	Lv	23	Ts	24	Og

Figure 21 : Compositions connues des phases MAX et compositions possibles pour les MXènes [142]

Toutes les phases traitées avec succès par HF contiennent l'aluminium sur le site A, du fait de la plus faible force de liaison de Ti-Al en comparaison avec les autres éléments A possible (tels que Si ou Ge) [145]. En 2018, Alhabebe et al. [146] ont réussi à ablater la phase Ti_3SiC_2 bien que celle-ci contienne du silicium sur le site A avec un mélange de HF et des composés oxydants tels que H_2O_2 , HNO_3 , $(NH_4)_2S_2O_8$, $KMnO_4$ ou $FeCl_3$. Des MXènes ont également pu être synthétisées par ablation HF de composés non-MAX, des carbures ternaires des systèmes Zr-Al-C et Hf-Al-C notamment. Ainsi, Mo_2Ga_2C , $Zr_3Al_3C_5$ et $Hf_3[Al(Si)]_4C_6$ ont mené aux phases, respectivement, Mo_2C , Zr_3C_2 et Hf_3C_2 [147–149].

Les conditions de traitement HF tels que la concentration de la solution, le temps et la température conditionnent les rendements de synthèse des phases MXènes. Une concentration en HF ou une température trop basse, ainsi qu'un temps trop court ne permettent pas l'ablation totale de l'élément A. Au contraire, pour des concentrations ou des températures trop importantes, ainsi que des temps trop longs, beaucoup de défauts apparaissent dans le matériau ablaté ou celui-ci est détruit en partie. Par exemple, Ti_2AlC traité pendant 2 heures dans HF concentré à 50 % se dissout complètement. La taille des particules est aussi un paramètre fondamental. En effet, il a été montré par Naguib *et al.* [143] qu'une réduction de la taille des particules de V_2AlC permettait de diminuer la durée du traitement par HF de 90 à 8 h.

Il est possible de réaliser, après ablation, une étape supplémentaire de délamination du matériau multifeuillets $M_{n+1}C_nT_x$, afin de recueillir des feuillets uniques de phase MXène (ou



des empilements de quelques feuillets). L'objectif est d'insérer des molécules dans les espaces inter-feuillets, augmentant ainsi la distance interréticulaire, puis de les séparer par traitement aux ultrasons. Le DMSO (diméthylsulfoxyde) est un composé fréquemment utilisé pour réaliser la délamination des MXènes mais des bases organiques telles que le TBAOH (hydroxyde de tétrabutylammonium), l'hydrazine ou l'hydroxyde de choline ont aussi été rapportés [150].

L'utilisation de HF présente néanmoins des risques de sécurité pour le manipulateur, ainsi que des risques environnementaux. Des alternatives ont donc été cherchées pour pallier son utilisation. En 2014, Halim *et al.* [151] rapportent la synthèse du premier film mince de Ti_3C_2 à partir d'un film de Ti_3AlC_2 , par traitement avec NH_4HF_2 . Une autre solution est d'utiliser des mélanges de composés fluorés (LiF, NaF, KF et NH_4F) et d'acide (généralement HCl ou H_2SO_4) pour attaquer chimiquement les phases MAX (Figure 22).

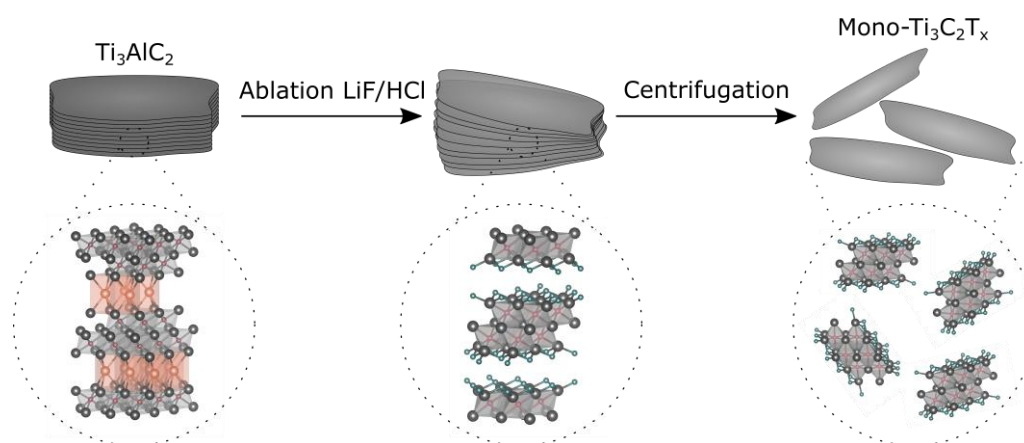


Figure 22 : Schéma de la synthèse des MXènes par le mélange LiF/HCl, adapté de [142]

Ces composés réagissent *in situ* pour former HF et la concentration de celui-ci peut être finement ajustée. Les matériaux obtenus présentent moins de défauts nanométriques et les feuillets ont tendance à se séparer plus facilement. Le traitement aux ultrasons suffit à générer des feuillets uniques et l'utilisation d'une base organique pour séparer les feuillets n'est pas nécessaire. Ainsi, Liu *et al.* [152] ont rapporté l'obtention des composés Ti_2C et Ti_3C_2 à l'aide de solutions à 4 mol/L de ces sels fluorés. Ils ont étudié l'influence de la température et de la durée d'ablation sur l'avancement final et ont déterminé des conditions permettant d'ablater complètement Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 avec ces solutions.

Quelques conditions de traitement testées dans la littérature pour obtenir les phases Ti_2C , Ti_3C_2 , Zr_2C et Hf_2C à partir de HF ou de sels fluorés sont présentées dans le Tableau 6.



Tableau 6 : Conditions de traitement de différentes phases MAX pour des tailles de particules inférieures à 35 microns

MXène	Composé traité	Réactif d'ablation	Temps	Température	Référence
Ti ₂ C	Ti ₂ AlC	10% HF	10 h	T _{amb}	[141]
		37% HCl + LiF	24 h	35 °C	[153]
		37% HCl + LiF	48 h	50 °C	[152]
		37% HCl + NH ₄ F	48 h	40 °C	
		37% HCl + NaF	24 h	60 °C	
		37% HCl + KF	48 h	40 °C	
Ti ₃ C ₂	Ti ₃ AlC ₂	50% HF	2 h	T _{amb}	[140,141]
		5% HF	24 h	T _{amb}	[154]
		37% HCl + LiF	24 h	50 °C	[152]
		37% HCl + NH ₄ F	24 h	30 °C	
		37% HCl + NaF	48 h	40 °C	
		37% HCl + KF	48 h	40 °C	
				19% HCl + LiF	45 h
		2 M NH ₄ HF ₂	24 h	T _{amb}	[154]
Zr ₃ C ₂	Zr ₃ Al ₃ C ₅	50% HF	40 h	T _{amb}	[148]
Hf ₃ C ₂	Hf ₃ [Al(Si)] ₄ C ₆	35% HF	60 h	T _{amb}	[149]

Les traitements réalisés avec HF sont généralement effectués à température ambiante et seuls la concentration et le temps sont ajustés. La phase Ti₂AlC étant moins stable que son homologue Ti₃AlC₂, elle a été ablatée avec une concentration moins importante (HF 10 % pendant 10 heures contre 50 % pendant 2 heures pour Ti₃AlC₂). Alhabebe *et al.* ont néanmoins réussi à traiter cette phase avec une solution de HF peu concentrée à 5 %, avec un temps plus long de 24 heures. Dans le cas de l'utilisation d'une solution de sels fluorés, les conditions d'ablation sont plus modérées et la solution est généralement chauffée. De plus, les temps de traitement sont plus longs (24 à 48 heures). Les conditions observées pour l'obtention de Ti₃C₂ et Ti₂C par des solutions de sels fluorés sont relativement proches.

L'obtention des phases Zr₃C₂ et Hf₃C₂, à partir, respectivement, des phases MAX Zr₃Al₃C₅ et Hf₃[Al(Si)]₄C₆, a demandé des conditions plus sévères que celles observées pour la synthèse de Ti₃C₂. En effet, la couche ablatée dans ce cas n'est pas seulement de l'aluminium mais est composée de blocs Al₃C₃ ou Al(Si)₄C₄, respectivement. La substitution partielle de

l'aluminium par du silicium dans le deuxième cas permet d'ailleurs de renforcer les liaisons Al(Si)-C et de diminuer les interactions de cette couche avec les couches Hf-C, permettant donc son extraction.

La présence de phases MXènes dans les échantillons après ablation peut être vérifiée par différentes méthodes. Une analyse en micrographie seule n'est pas suffisante car la structure caractéristique en accordéon n'est pas toujours visible surtout avec l'utilisation de produits moins agressifs que HF. En DRX, la perte de l'élément A et l'intercalation de terminaisons entre les feuillets ont tendance à agrandir les paramètres de maille et déplacer les pics. De plus, seuls les pics correspondant aux plans (00l) restent intenses, les autres tendent à disparaître (Figure 23 A). Selon la composition du MXènes, les solutions colloïdales présentent différentes couleurs, et les films ont leur couleur complémentaire (Figure 23 B). Les analyses UV-vis-NIR permettent de visualiser l'évolution du coefficient d'extinction sur une plage de longueurs d'onde (Figure 23 C). Ti_3C_2 présente un pic d'extinction à $\lambda_{max} = 800$ nm et Ti_2C à environ 542 nm. La position des pics d'extinction permet de différencier les phases MXènes synthétisées [156].

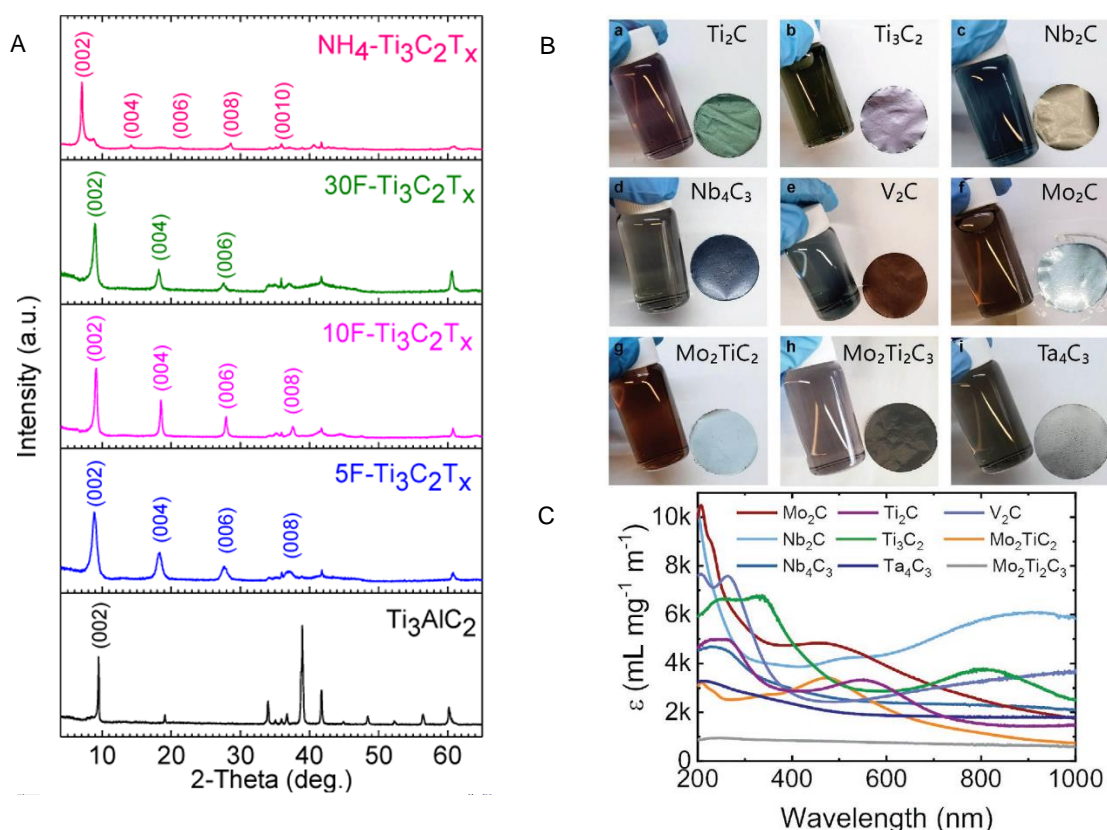


Figure 23 : A. Diffractogramme de la phase Ti_3AlC_2 avant attaque et après différents paramètres d'ablation, B. différentes couleurs observées des suspensions colloïdales et films de MXènes et C. coefficient d'extinction de différentes compositions de MXènes



Les phases MXènes s'oxydent néanmoins sévèrement sous air. Une solution de MXènes, de couleur noire, devient translucide en quelques jours, due à la transformation des $M_{n+1}C_nT_x$ en oxydes métalliques. Des résultats de Maleski *et al.* [157] montrent que l'utilisation de solvants organiques, tels que l'éthanol ou le DMF (diméthylformamide), permet de limiter l'oxydation car la présence d'eau et de molécules d'oxygène en contact du matériau est minimisée. Huang *et al.* [158] ont étudié la stabilité de $Ti_3C_2T_x$ et Ti_2CT_x dans l'eau et dans l'isopropanol sous des atmosphères d'argon ou d'oxygène, pour tenter de déterminer les paramètres de stockage optimaux. Les échantillons stabilisés dans l'isopropanol, avec une atmosphère de Ar ou d' O_2 , ne montraient pas de dégradation après 4 semaines (Figure 24).

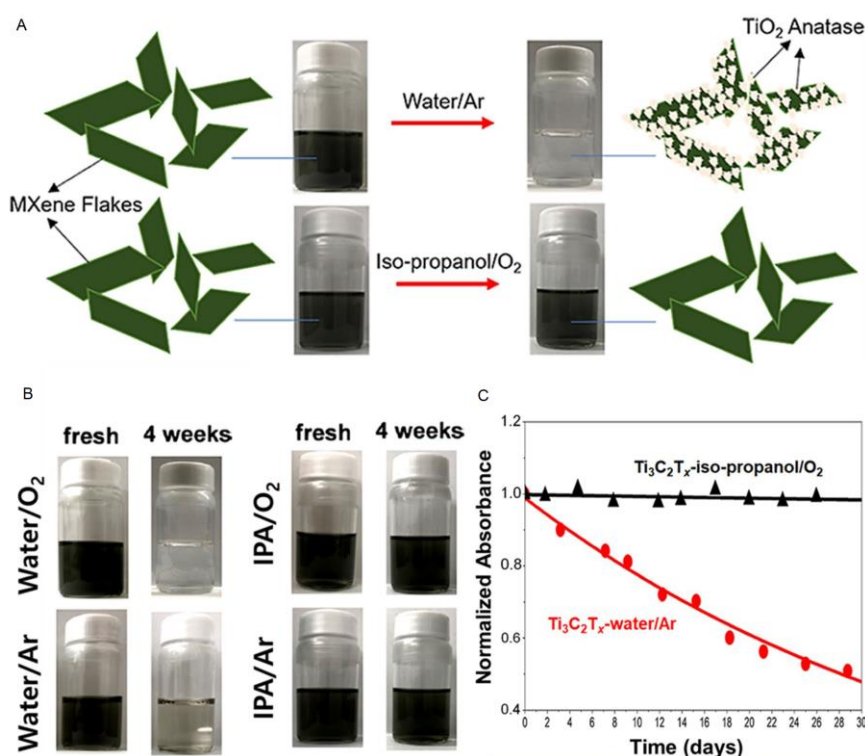


Figure 24 : A. Schéma de comparaison entre Ti_3C_2 stocké dans l'eau et stocké dans l'isopropanol (IPA), sous différentes atmosphères, B. apparence des flacons après 4 semaines et C. absorbance de la solution au cours du temps [142,158]

Seuls les échantillons stockés sous eau, qu'importe l'atmosphère, subissaient l'oxydation, montrant que O_2 ne joue pas un rôle clé dans la dégradation des MXènes mais que la présence d'eau est réhibitoire. Les phases MXènes synthétisées doivent donc, à minima, être stockés sous atmosphère inerte sèche ou sous vide et caractérisés rapidement.

I.4.2. Propriétés et applications

Les principales applications rapportées à ce jour pour les matériaux MXènes sont dans le domaine du stockage de l'énergie, dans les batteries et les supercondensateurs.

I.4.2.1. Stockage de l'énergie

Dans les batteries, l'énergie est stockée par des cycles d'adsorption-désorption d'ions entre les couches. Grâce à leur haute conductivité électrique et la capacité des ions à diffuser facilement, les MXènes représentent une opportunité pour la fabrication d'électrodes de batteries. Dans les batteries au lithium, les anodes en feuillets monocouches de Ti_3C_2 seraient une alternative prometteuse aux anodes commerciales en graphite. La capacité théorique de stockage de Li dans ces deux matériaux sont proches : 320 mA.h/g pour Ti_3C_2 et jusqu'à 400 mA.h/g pour des monofeuillets de MXènes, contre 370 mA.h/g pour le graphite. Mais ce dernier souffre d'une faible capacité de débit de charge/décharge. La barrière de diffusion de Li dans la phase MXène étant plus faible (0,07 contre 0,3 eV pour le graphite), ceci mène à des vitesses de transport de Li dans la structure plus importantes et des taux de charges/décharges plus élevés lors de l'utilisation de MXènes dans les électrodes [159].

En raison de la diminution des réserves de lithium de la planète, les batteries à base d'autres ions que Li^+ , tels que K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et Al^{3+} , font l'objet d'un intérêt grandissant [160]. Dans ces batteries, les anodes en graphite ne sont pas utilisables car ces ions interagissent très peu avec les atomes de carbone. L'intercalation de ces ions dans les MXènes a permis de synthétiser des anodes à hautes capacités spécifiques (351,8 et 319,8 mA.h/g pour respectivement Na^+ et Ca^{2+} sur Ti_3C_2 [161] et jusqu'à 288 mA.h/g pour Na^+ sur des composés de type M_2X [162]). De plus, ces travaux ont montré que les vitesses d'insertion/extraction des ions sont élevées, à cause de barrières énergétiques généralement inférieures à 0,10 eV.

La remarquable stabilité des phases MXènes en fait aussi un matériau de choix pour les supercondensateurs. Dans ce cas, l'énergie est stockée dans la double couche électrique à la surface du feuillet. Il a été en effet montré que des capacités volumiques de l'ordre de 340 F/cm³ à 20 mV/s pouvaient être atteintes avec des électrodes de Ti_3C_2 dans un électrolyte de KOH avec un courant de 1 A.g⁻¹ pendant plus de 10 000 cycles (Figure 25) [163].



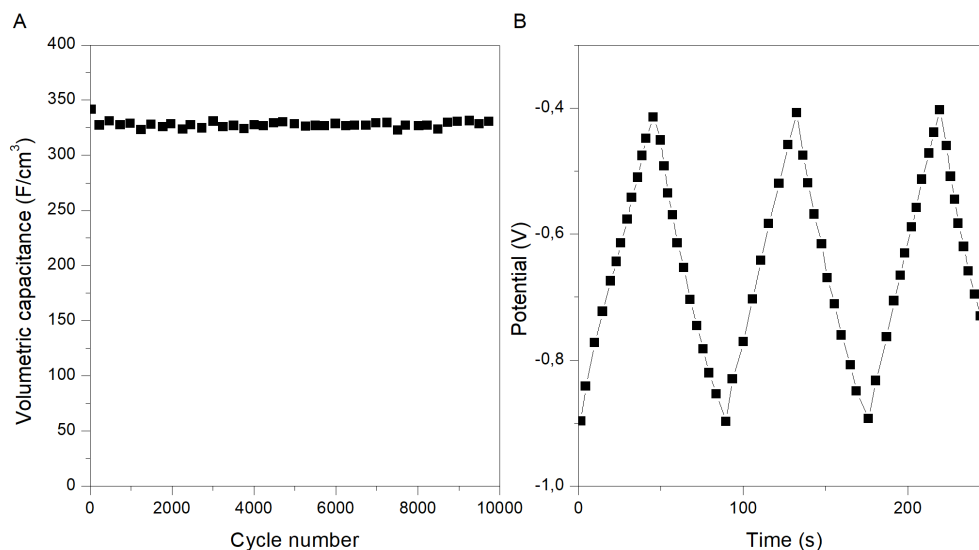


Figure 25 : A. Evolution de la capacitance volumétrique d'un papier de $Ti_3C_2T_x$ dans un électrolyte KOH au cours de 10 000 cycles, B. données galvanostatiques cycliques à 1 A/g, retracé de Lukatskaya *et al.* [163]

I.4.2.2. Stockage de l'hydrogène

L'équipe de Liu *et al.* [164] a démontré l'efficacité de Ti_3C_2 pour le stockage de l'hydrogène. Un échantillon de Ti_3C_2 contenant 5 wt.% en MgH_2 libère 6,2 wt.% d'hydrogène en 1 min, et en absorbe 6,1 wt.% en 30 secondes à 150 °C, ce qui montre des cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation très intéressantes. Hu *et al.* [165] ont montré que la phase MXène Ti_2C présentait une capacité maximale d'absorption de l'hydrogène jusqu'à 8,6 wt.%, ce qui est plus bien important que celle des hydrures complexes métalliques (~5,5 wt.%).

I.4.2.3. Catalyse

Il a aussi été rapporté que les phases MXènes pouvaient être utilisées en tant que matériau support de nanoparticules de platine dans le domaine de la catalyse [166] et qu'elles présenteraient une meilleure stabilité que les systèmes Pt/C utilisés actuellement. Par exemple, après 10 000 cycles, le système Pt/ $Ti_3C_2T_x$ avait perdu 15,7 % de sa surface en Pt alors que le système Pt/C en avait perdu 40,8 %.

I.4.2.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des MXènes pourraient aussi permettre de les utiliser dans les domaines de l'électronique et de la photonique. En effet, il a été découvert qu'un film mince de

Ti₃C₂ transmettait environ 90 % de la lumière dans le domaine du visible et de l'infrarouge [151]. Ces propriétés optiques peuvent être adaptées en fonction de la chimie de surface, de la nature des éléments sur le site M ou du ratio C/N dans les carbonitrides.

Les propriétés d'absorption des MXènes dans la région proche infra-rouge permettent aussi des applications en PhotoThermal Therapy [167], dans le traitement des cancers. La destruction des cellules cancéreuses est réalisée par hyperthermie (Figure 26).

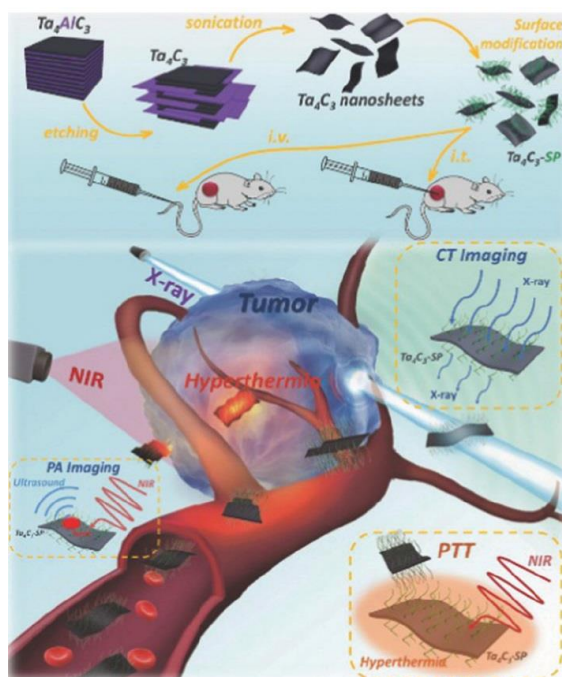


Figure 26 : Principe de la PhotoThermal Therapy avec des matériaux MXènes [168]

Lin *et al.* ont synthétisé en 2016 des feuillets Ti₃C₂ biocompatibles par ablation HF et intercalation de TPAOH avec un haut rendement photothermique [169]. Ceux-ci absorbent des rayonnements dans une large gamme du visible et de l'infrarouge (de 400 à 900 nm) avec un coefficient d'extinction (ϵ) élevé de 25,2 L.g⁻¹.cm⁻¹. Cette valeur est bien supérieure à celles observées pour des nano-feuillets d'oxyde de graphène (3,6 L.g⁻¹.cm⁻¹) ou des nanotubes d'or (13,9 L.g⁻¹.cm⁻¹). L'absorption du rayonnement infrarouge permet d'atteindre en 6 min une température de 55 °C, ce qui est suffisant pour tuer les cellules cancéreuses environnantes. Han *et al.* [170] ont synthétisé des nano-feuillets de Ta₄C₃ fonctionnalisés qui présentent un meilleur ratio de conversion photothermique de 44,7 %, contre 30,6 % pour les feuillets de Ti₃C₂, sous un rayonnement laser à 808 nm. La température atteint 55 °C après 5 min d'irradiation avec une puissance de 1,5 W.cm⁻¹, et 68 °C dans la tumeur après 6 min d'irradiation.



Ces matériaux peuvent aussi être utilisés en tant que capteurs grâce à d'intenses plasmons de surfaces dans l'infrarouge moyen [171]. Cette hypothèse permet d'expliquer la couleur observée après synthèse et leurs propriétés optiques modulables par l'action d'un courant (effet électro-chromatique) ou par ajustement des paramètres du procédé. Cette propriété, combinée à d'autres, comme par exemple leurs propriétés mécaniques [172], la conversion lumière-chaaleur [173], peut permettre d'envisager des applications d'électrochromicité [174], de filtres colorés modulables, ou de dispositifs de dissimulation.

I.4.2.5. Propriétés mécaniques

D'autres applications pour les phases MXènes peuvent être envisageables grâce à leurs propriétés thermomécaniques. Les MXènes présentent de hauts modules d'Young (330 ± 30 GPa pour $Ti_3C_2T_x$ et 386 ± 13 GPa pour $Nb_4C_3T_x$ respectivement) [172,175]. Ce sont les matériaux 2D les plus rigides connus actuellement. Ces composés pourraient donc être utilisés, comme c'est le cas pour le graphène, comme additifs pour former des composites, à matrice métallique (MMCs) ou céramique (CMCs) [176].

Par exemple, concernant les MMCs, des études récentes ont montré le renforcement de l'aluminium par l'ajout de particules de MXènes (Figure 27).

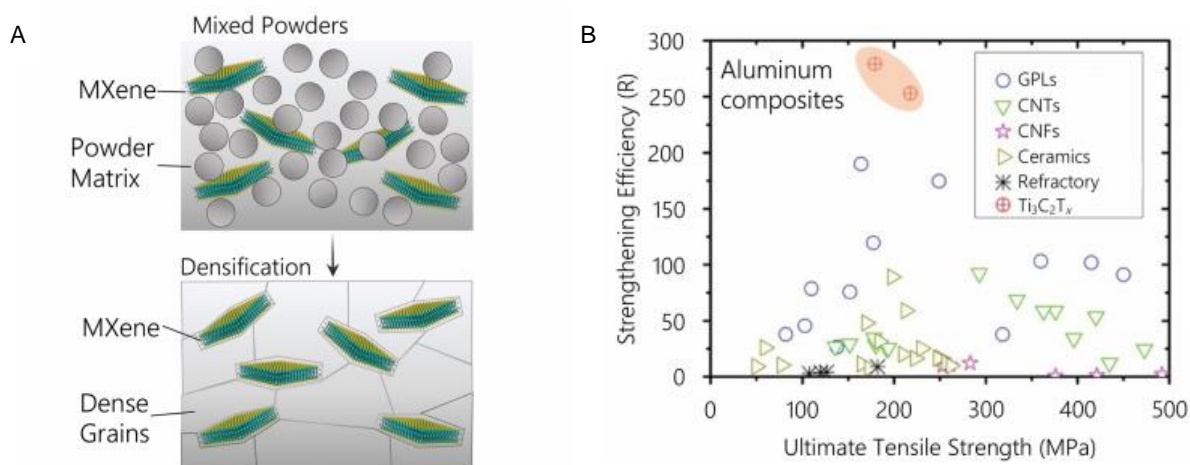


Figure 27 : A. Schéma de MXènes et de particules métalliques avant frittage et encapsulées dans une matrice de grains métalliques, après frittage et B. Capacité de renforcement observée par des feuillets de MXènes et d'autres renforts typiques d'un matériau d'aluminium testé en traction [177]

Selon Hu *et al.*, l'ajout de 3 wt.% de $Ti_3C_2T_x$ non délaminé dans une matrice d'aluminium a permis d'améliorer la résistance en traction de 50 % [178]. L'utilisation de seulement 0,2 wt.% de $Ti_3C_2T_x$ délaminé (quelques feuillets) mène à l'augmentation de la

résistance en traction de 66 % [179]. Des résultats semblables ont été observés pour le renforcement de matrices en Cu [180].

Des composites à matrice céramique, en alumine par exemple, ont vu leur résistance à la rupture augmentée de 300 %, leur résistance à la flexion de 150 % et leur dureté de 300 % lors d'un ajout de $Ti_3C_2T_x$ multi-feuillets. Les temps de frittage ont néanmoins conduit à l'oxydation partielle des MXènes, détériorant les propriétés mécaniques des composites [181]. Dans les céramiques non-oxydes, il est possible de fritter à plus haute température. Les MXènes sont même parfois utilisées en tant que précurseurs de carbures binaires, permettant de renforcer le matériau [182].

I.5. Démarche expérimentale

Ce chapitre bibliographique a permis de présenter la nature des phases MAX et MXènes ainsi que toutes les applications possibles du fait de leurs propriétés si particulières. Certaines problématiques, notamment sur la synthèse et la stabilité de ces phases, ont aussi pu être présentées et nous permettent ici de mieux définir le contexte de ces travaux et leur but.

Les phases MAX des systèmes Ti-Al-C, Zr-Al-C et Hf-Al-C ont été choisies comme sujet d'étude de ces travaux. Cela s'explique par la capacité de ces phases MAX contenant de l'aluminium à créer en atmosphère oxydante une couche d'oxyde protectrice à sa surface, empêchant la dégradation totale du matériau. Les phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 sont des phases connues pour leur résistance à l'oxydation et présentant une densité modérée, aux alentours de 4 g/cm^3 ce qui accentue leur intérêt pour des applications thermomécaniques. Les phases des systèmes contenant du zirconium et de l'hafnium, bien que plus denses, pourraient présenter des propriétés semblables car appartenant à la même colonne du tableau périodique. Leur synthèse a néanmoins été peu rapportée dans la littérature, du fait probablement de réactions concurrentielles qui limitent leur présence dans les échantillons.

Dans chacun de ces systèmes, les phases MAX existent avec les stœchiométries 211 et 312. Les composés M_2AlC présentent une plus grande fraction atomique en aluminium (25 wt.%) et donc une résistance à l'oxydation plus importante [27,28]. Cette stœchiométrie a donc été visée dans ces travaux.

Trois techniques de synthèse ont été retenues : une technique traditionnelle de frittage réactif, sans pression. Cette technique a déjà été étudiée pour de nombreux systèmes et notamment pour le système Ti-Al-C. Les essais, dans la littérature, pour former les phases MAX contenant du zirconium et de l'hafnium par cette technique sont peu nombreux, et se sont soldés



par des échecs. Deux techniques non traditionnelles, basées sur le passage d'un courant, ont été également choisies dans ces travaux. En effet, l'utilisation d'un courant lors de la synthèse permet d'augmenter la mobilité des espèces et pourrait donc améliorer la composition finale des échantillons. La technique du four à arc, facile d'utilisation et commune dans l'industrie, a été sélectionnée ainsi que la technique de Spark Plasma Sintering, où l'application d'une pression simultanée permet d'obtenir des massifs denses.

Une autre voie de synthèse, exploratoire, a aussi été étudiée. La voie PDC (à partir de précurseurs précéramiques) est une méthode de synthèse permettant des mises en forme variées et la réalisation de pièces complexes. Il a été décidé ici d'essayer de synthétiser par voie liquide les phases MAX des systèmes avec le titane et le zirconium, à partir de différents précurseurs, car aucune étude n'a, à notre connaissance, été réalisée sur le sujet.

L'axe directeur de ces travaux est l'optimisation de la composition des échantillons synthétisés, et plus précisément, l'obtention d'échantillons riches en phases MAX. En effet, le but est de profiter au maximum de leurs propriétés mécaniques originales. Ces phases possèdent un comportement plus ductile que les phases céramiques et sont capables de s'endommager avant rupture, par création et déplacement de défauts dans la structure. Une grande particularité est la création de dislocations, très fréquentes dans les matériaux métalliques, et de kink-bands, soit de plis de la microstructure en feuillets, lors d'essais mécaniques. De plus, ces phases présentent des modules d'Young et des contraintes à la rupture plus importants que ceux des métaux.

À partir des phases MAX, par ablation chimique, il est possible d'obtenir des matériaux lamellaires, appelés MXènes, pressentis pour de nombreux domaines d'application allant du stockage de l'énergie à la catalyse. La quantité obtenue de ces matériaux MXènes est dépendante de la qualité des conditions d'ablation. La stabilité de ces phases dépend aussi de leurs conditions de stockage, car elles se dégradent en présence d'eau.

Pour résumer, ces travaux de thèse ont porté sur la synthèse de phases MAX des systèmes (Ti, Zr ou Hf)-Al-C par trois techniques de synthèse par voie poudre (Figure 28).



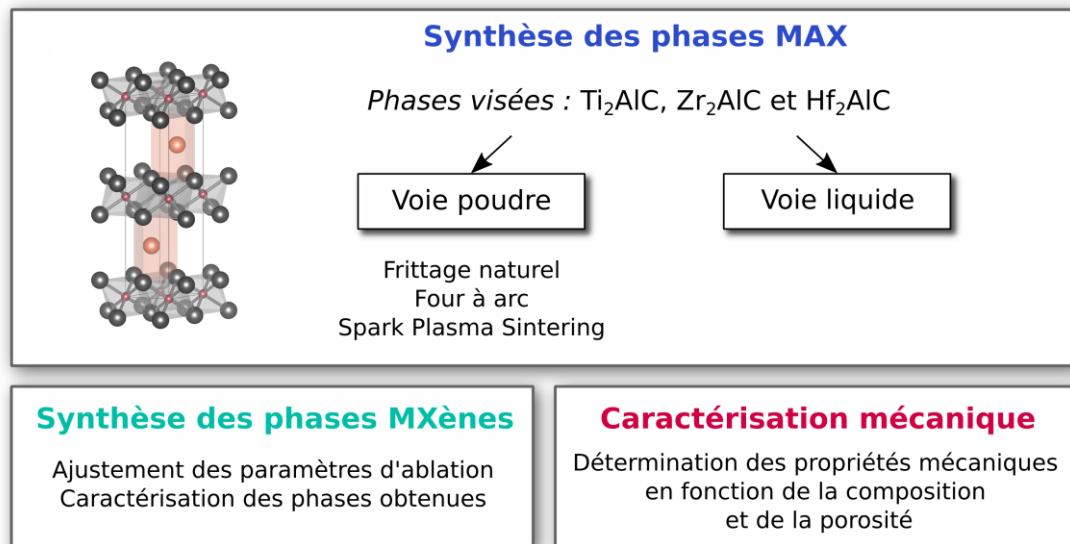


Figure 28 : Démarche scientifique adoptée dans ces travaux

L'optimisation des paramètres de synthèse sera réalisée pour limiter au maximum la présence de phases secondaires. Celles-ci sont nombreuses, et certaines, comme les carbures binaires, sont particulièrement stables. **Il est donc difficile d'obtenir des taux d'avancement élevés et des échantillons monophasés. Une grande attention a été portée dans ces travaux à la composition après synthèse, en visant des échantillons monophasés en nos phases d'intérêt.**

Une voie exploratoire alternative, à partir de précurseurs précéramiques, a aussi été étudiée. Ces phases MAX ont, de plus, été traitées chimiquement et les conditions d'ablation ont été ajustées afin d'obtenir des feuillets de MXènes.

En parallèle, l'évolution des propriétés mécaniques a été observée par essais mécaniques en fonction de la composition du matériau (plus précisément la proportion relative des deux phases MAX) et de la porosité de l'échantillon. La bibliographie spécifique à cette partie sera présentée dans le **Chapitre V**.





Chapitre II : Matériaux et méthodes : synthèse des phases MAX et MXènes





Chapitre II. Matériaux et méthodes : synthèse des phases MAX et MXènes

II.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à la présentation des matériaux et méthodes sélectionnés dans ces travaux pour la synthèse des phases MAX et MXènes. Il décrira tout d'abord les différentes techniques utilisées pour caractériser les poudres initiales et les échantillons obtenus. Ensuite, les poudres initiales et les méthodes d'élaboration des phases MAX, par voie poudre puis par voie liquide, seront détaillées. L'obtention d'échantillons denses étant primordiale afin de réaliser des essais mécaniques, le frittage des phases MAX a aussi été réalisé. Enfin, le protocole d'ablation chimique permettant d'obtenir les matériaux lamellaires MXènes sera explicité.

II.2. Techniques de caractérisations

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différentes techniques pour en connaître leurs caractéristiques morphologiques, cristallographiques, chimiques, thermiques ou microstructurales. Une courte description des méthodes de caractérisation utilisées au cours de ces travaux sera présentée dans les paragraphes suivants.

II.2.1. Granulométrie

L'analyse granulométrique permet de connaître la distribution en taille des grains, ou agglomérats le cas échéant, d'une poudre. Dans cette technique, un faisceau laser est diffracté par les particules en suspension dans un liquide. La répartition spatiale de ce faisceau diffracté permet de déterminer la proportion de chaque taille de particules présente, donnée en nombre ou en volume. Avec cette mesure, il est possible de déduire le diamètre médian noté d_{50} , ainsi que les diamètres d_{10} et d_{90} correspondant respectivement à 10 et 90% de la population. Ces diamètres permettent de caractériser la distribution en taille des particules.

Les mesures granulométriques ont été réalisées sur l'appareil Malvern PANalytical Mastersizer 2000. La poudre est dispersée dans l'eau, et soumise à des ultrasons pendant quelques secondes avant la mesure pour disperser les agglomérats éventuels. L'accès à la taille de particules en fonction de l'angle de déviation peut être obtenu à l'aide de deux théories. La théorie de Fraunhofer est utilisée pour des particules de taille supérieure au micron, où la déviation du rayon incident est majoritairement due à un phénomène de diffraction. Pour des particules de tailles inférieures à $1\ \mu\text{m}$, des phénomènes de diffusion du rayon incident interviennent et la théorie de Mie est utilisée. Elle est basée sur les propriétés optiques du matériau et particulièrement son indice de réfraction. L'analyse granulométrique a été utilisée



avec la théorie de Fraunhofer pour caractériser la poudre commerciale Maxthal 211 ainsi que les poudres MXènes obtenues après traitement HF, la taille des particules étant supérieure à 1 μm .

II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Une grande attention étant donnée à la composition de nos échantillons, la diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation clé de ces travaux. Elle permet de connaître les phases cristallographiques en présence dans l'échantillon. Dans cette technique, un faisceau X de longueur d'onde λ rencontre l'échantillon avec un angle incident θ , et il est diffracté dans une autre direction par les rangées atomiques (séparées d'une distance interréticulaire d_{hkl}). Le phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg (Équation II-1) :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{Équation II-1}$$

avec n un entier représentant l'ordre de diffraction

Le signal est ensuite recueilli par un détecteur et l'intensité détectée peut être analysée en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

II.2.2.1. Paramètres d'analyse

Deux diffractomètres ont été utilisés dans le cadre de ces travaux. Les produits pulvérulents obtenus par précurseurs précéramiques ou après ablation chimique n'étant pas toujours entièrement cristallisés ou ayant des faibles tailles de particules, l'analyse DRX a alors été réalisée sur le diffractomètre Bruker D8 Advance avec le montage de type Bragg-Brentano θ - θ , dont le détecteur LYNXEYE XE-T permet d'éliminer la fluorescence et le rayonnement K_{β} sans pertes d'intensité (discrimination en énergie). L'analyse est menée avec une source de cuivre alimentée sous 40 mA et 40 kV produisant un faisceau de rayons X non monochromaté K_{α_1} et K_{α_2} . Ce dispositif est constitué d'une fente de divergence motorisée (mode fente variable) afin d'irradier la même surface quel que soit l'angle incident. Un couteau motorisé élimine la diffusion des rayons X par l'air, qui se manifeste principalement aux faibles angles. La plage de mesure s'étend de 5° à 110° en 2θ avec un pas de mesure de $0,02^{\circ}$. Ce diffractomètre permet des mesures rapides et avec un faible rapport signal sur bruit. Il a été particulièrement utile pour analyser les échantillons obtenus en faible quantité (quelques dizaines de mg) dans ces travaux, tels que ceux obtenus par voie liquide ou ablation chimique.

Les échantillons obtenus après synthèse par voie poudre ou frittage, massifs ou pulvérulents, ont été analysés sur le diffractomètre Bruker D8 Advance Serie II avec le montage

de type Bragg-Brentano θ - 2θ . La source de cuivre est également alimentée sous 40 mA et 40 kV, et le faisceau incident est filtré par un monochromateur de germanium (111). Ce dernier permet de s'affranchir de la contribution de la raie $K\alpha_2$ du cuivre, et donc de travailler avec une unique longueur d'onde incidente. Ce diffractomètre a été préféré pour analyser les échantillons dont les proportions de phases et les paramètres de maille des phases présentes ont ensuite été déterminées par affinements Rietveld. L'analyse est réalisée sur la plage 5° - 110° en 2θ avec un pas de $0,02^\circ$.

Quel que soit le montage utilisé, l'identification des phases en présence a été menée à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA et de la base données PDF-4.

II.2.2.2. Traitements Rietveld des diffractogrammes

Les diffractogrammes obtenus ont ensuite été traités pour quantifier les phases constituant l'échantillon. Ceci a été réalisé via le logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [183], basé sur les méthodes Rietveld [184] et Le Bail [185]. Le fond continu est approximé par un polynôme de degré 5, possédant donc 6 variables d'ajustement. La méthode Rietveld se base sur la connaissance des positions atomiques dans les structures des phases présentes. Les fonctions de forme des pics et d'intensité, ainsi que les paramètres de maille sont affinés pour correspondre au diffractogramme mesuré [186]. Il est commun de commencer par un affinement de Le Bail pour optimiser la fonction de fond continu, les profils de raies et les paramètres de maille. Ces valeurs servent ensuite de base pour les affinements Rietveld. La microstructure et les coefficients d'agitation thermique sont aussi affinés. En raison du nombre important de paramètres définis dans cette méthode, l'affinement est généralement réalisé à partir de déplacements atomiques isotropes et contrôlé par des hypothèses de faisabilité cristallographiques [187]. Les phases MAX étant des matériaux anisotropes, une orientation préférentielle des grains, exacerbée dans le cas d'échantillons réalisés sous pression, est souvent observée. Ce phénomène doit être pris en compte dans l'affinement car il influe sur l'intensité des pics. La simulation de l'orientation préférentielle et des micro-contraintes est basée sur la méthode RITA (Rietveld Texture Analysis) de H.-R. Wenk, S. Matthies et L. Lutterotti [188,189]. L'orientation préférentielle a été simulée avec un modèle harmonique à un seul coefficient.

II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure lamellaire caractéristique des phases MAX a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le microscope, un faisceau focalisé



d'électrons est accéléré vers la surface de l'échantillon et interagit avec les atomes qu'il rencontre. Les électrons secondaires, de faible énergie, proviennent de la surface de l'échantillon. Ils sont produits par des interactions inélastiques entre les électrons incidents et les atomes proches de la surface, et permettent de connaître la topologie de l'échantillon. Le contraste de masse atomique des différents éléments chimiques dans l'échantillon peut être connu grâce aux électrons rétrodiffusés. Ces électrons proviennent d'interactions élastiques et ne perdent que très peu d'énergie par rapport à l'énergie des électrons primaires. Ainsi le libre parcours moyen de ces électrons rétrodiffusés est plus important. L'information ne provient plus de l'extrême surface, mais de plus profond dans le matériau. Le facteur de rétrodiffusion variant en fonction du numéro atomique Z des atomes constitutifs de la cible, on obtient un contraste chimique par ce biais. L'analyse spectroscopique en dispersion d'énergie (EDS) des rayons X émis par l'échantillon sous le faisceau d'électrons permet de connaître la nature des éléments présents. Les informations sur la composition peuvent être obtenues sous forme de pointés (la taille de la zone d'interaction du faisceau avec l'échantillon varie avec la tension d'accélération et le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible, soit de quelques \AA^3 à quelques μm^3), de profils, ou sous la forme de cartographies élémentaires.

Les micrographies ont été réalisées avec un microscope JEOL JSM-IT 300 (filament de tungstène) sur les poudres et les massifs synthétisés lors de ces travaux pour déterminer la morphologie et la taille des grains. Les échantillons ayant été fracturés lors des essais de flexion ont aussi été observés afin de visualiser l'endommagement de l'échantillon après l'essai. Certains échantillons ont été observés avec le microscope FEI Quanta 450 FEG qui permet d'obtenir une meilleure résolution des images. Dans le cas des frittés, les observations ont été réalisées après une étape de polissage par des disques diamantés (de P80 à P4000) puis par une solution diamantée (3 μm et 1 μm) pour obtenir une surface polie-miroir.

II.2.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

Afin d'étudier la morphologie et la structure à plus basse échelle des phases MAX, la microscopie électronique en transmission a été utilisée. Le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. Dans ce cas, le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Si le détecteur est placé sur le plan image, une image agrandie de l'objet peut être observée. Il est aussi possible d'étudier le faisceau diffracté afin d'obtenir des informations structurales. Ce mode est appelé diffraction en sélection d'aire (Selected Area Electron Diffraction - SAED). En se plaçant sur le plan focal image, il est possible de visualiser les tâches de diffraction, caractérisant la structure cristallographique du matériau dans le réseau



réciroque. A partir des distances entre ces tâches, l'orientation du grain et des caractéristiques tels que les paramètres de maille de la structure peuvent être déterminés.

Les observations ont été réalisées avec l'appareil Jeol 2100 F (JEOL Ltd.), équipé avec un canon à émission de champ fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV avec une taille de faisceau de 0,19 nm. Afin de l'observer, une lame mince, transparente aux électrons (~100 nm d'épaisseur), a été découpée dans le massif poli par un faisceau d'ions focalisé (SEM-FIB Crossbeam 550, ZEISS).

II.2.5. Détermination des densités apparentes

La densité apparente des échantillons massifs après synthèse par voie poudre et après frittage a été déterminée par poussée d'Archimède. Cette poussée est décrite par la formule suivante (**Équation II-2**) :

$$P_A = \rho \cdot V \cdot g \quad \text{Équation II-2}$$

Avec P_A en N, ρ la masse volumique de l'échantillon ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), V le volume de liquide d'imbibition déplacé par l'échantillon (m^3) et g la constante d'accélération de la pesanteur ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$).

Avant la mesure, les échantillons sont placés à l'étuve à 100 °C pendant une nuit pour éliminer l'eau résiduelle contenue dans les pores. La masse sèche des échantillons est d'abord mesurée (m_1). Les échantillons sont ensuite placés dans une enceinte sous vide dynamique pendant 30 min puis plongés dans le liquide d'imbibition (typiquement eau ou éthanol) pendant 30 min supplémentaires. Après le retour à pression et température ambiantes, la masse immergée (m_2) de l'échantillon est mesurée avec un dispositif adapté (souvent une potence solidaire du plateau de pesée, le liquide et son contenant étant hors de portée de la balance). Après avoir séché l'échantillon seulement en surface, sa masse imbibée (m_3) est déterminée. Cette méthode permet de connaître la masse volumique apparente (ρ_{app}) de l'échantillon, et par conséquent sa densité apparente, sa masse volumique solide apparente (ρ_{sol}) et son taux de porosité ouverte (P_{ouverte}) (**Équation II-3 à Équation II-5**) :

$$\rho_{\text{app}} = \rho_L \times \frac{m_1}{m_3 - m_2} \quad \text{Équation II-3}$$

$$\rho_{\text{sol}} = \rho_L \times \frac{m_1}{m_1 - m_2} \quad \text{Équation II-4}$$



$$P_{\text{ouverte}} = 100 \times \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad \text{Équation II-5}$$

avec ρ_l la masse volumique du liquide d'imbibition. Il en a ensuite été déduit son taux de densification (T), appelé aussi densité relative (**Équation II-6**) :

$$T = \frac{\rho_{\text{app}}}{\rho_{\text{théorique}}} \quad \text{Équation II-6}$$

avec $\rho_{\text{théorique}}$ obtenue par une loi des mélanges appliquée sur la composition en phases de l'échantillon (**Équation II-7**), dont la proportion est connue par quantification Rietveld.

$$\rho_{\text{théorique}} = \frac{1}{\sum_i \frac{\% \text{mass}_i}{\rho_i}} \quad \text{Équation II-7}$$

L'éthanol technique (96 %) a été utilisé dans ces travaux en tant que liquide d'imbibition. Sa température modifiant sa densité, celle-ci a été mesurée au moment de la pesée. Les valeurs de masses volumiques obtenues sont données avec une précision au centième de gramme et les pourcentages de porosité ouverte à 0,1 %. Ces incertitudes permettent de considérer la résolution et l'étalonnage de la balance.

II.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de connaître la réactivité de l'échantillon en température, sous air ou atmosphère contrôlée. Les variations de masse de l'échantillon en fonction du temps ou de la température sont enregistrées. Cette analyse a été utilisée sur les précurseurs précéramiques obtenus après synthèse pour connaître leur comportement thermique et accéder notamment à leur rendement céramique. L'analyse a été couplée à un spectromètre de masse qui a permis d'étudier la nature des fragments volatils libérés lors du traitement thermique et de relier l'apparition de ces fragments à la température.

L'analyse a été effectuée sur la thermobalance Netzsch STA 449 F3 qui possède un four en SiC et permet donc de réaliser des traitements sous atmosphère réductrice jusqu'à 1600°C, pour éviter l'oxydation des produits. Dans ce travail, les traitements thermiques sont réalisés sous atmosphère d'argon, jusqu'à une température de 1300 °C, avec des rampes de température de 10 °C/min. Cette température maximale a été estimée suffisante pour permettre la dégradation complète des produits et l'obtention d'une phase céramique.



L'analyse par spectroscopie de masse (appareil Balzers Instruments Omnistar) est couplée à la thermobalance. Les fragments ionisés produits par la dégradation thermique du matériau sont analysés par un quadripôle qui permet leur séparation en fonction de leur rapport (m/z), avec (m) leur masse et (z) la charge du fragment. L'analyse a été réalisée sur la gamme 1-200 unités de masses atomiques (u.m.a) et les informations obtenues permettent de remonter à la nature des fragments produits par le traitement thermique.

II.2.7. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les produits synthétisés par voie liquide ont été analysés par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton (^1H) et du carbone (^{13}C). Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'environnement de ces noyaux par l'étude de leur interaction avec un champ magnétique externe. Les noyaux entrent en résonance à une fréquence qui dépend de la nature et du nombre d'atomes voisins, de la nature de la liaison chimique ou de la conformation moléculaire.

L'analyse a été effectuée au service commun d'analyses moléculaires de la Faculté de Pharmacie de l'Université de Limoges sur un spectromètre RMN Bruker 500 MHz Avance III HD. Les spectres du proton ^1H et du carbone ^{13}C ont été acquis, ainsi que des spectres ^1H - ^1H COSY et ^1H - ^{13}C HSQC permettant de connaître les noyaux atomiques proches voisins grâce au couplage des interactions. L'analyse a été réalisée en voie liquide et les produits de réaction ont été solubilisés dans un solvant deutéré. Le solvant choisi est le toluène deutéré (D8), car il permet de solubiliser les produits formés.

Les spectres obtenus présentent l'intensité du signal en fonction du déplacement chimique δ , exprimé en ppm. La référence correspond au déplacement chimique des protons dans le tétraméthylsilane (TMS), $\delta = 0$ ppm. Le noyau est dit « blindé » (shielded) s'il présente un déplacement chimique δ faible (vers la droite du spectre) et « déblindé » (deshielded) dans le cas de forts déplacements chimiques (vers la gauche du spectre). Les signaux observés peuvent être des singulets (notés s) ou des multiplets (m) dans le cas de spectres ^1H .

II.3. Synthèse des phases MAX

La synthèse des phases MAX a été étudiée par deux voies distinctes : en partant de mélanges de poudres, traités thermiquement par différentes méthodes pour obtenir les phases désirées, et par une autre approche plus exploratoire basée sur la réaction de précurseurs organométalliques, puis pyrolysés pour ne garder que les résidus inorganiques.



II.3.1. Synthèse par voie poudre

Les mélanges, préparés à partir des poudres élémentaires, ont été traités par trois techniques de synthèse. Le frittage réactif a été considéré comme une technique de référence dans ces travaux. Deux techniques non conventionnelles basées sur le chauffage par effet Joule (chaleur dégagée par le passage du courant) ont aussi été étudiées : le four à arc et le frittage SPS (Spark Plasma Sintering).

II.3.1.1. Poudres utilisées pour les synthèses

Les mélanges contiennent la poudre métallique de l'élément M considéré (titane, zirconium et hafnium), de l'aluminium et une source de carbone. Pour cette dernière, deux types de composés peuvent être utilisés : un carbure ou du carbone élémentaire. Dans le système Ti-Al-C, le carbure de titane a été employé pour apporter le carbone car il a été montré dans des travaux antérieurs que de meilleurs résultats étaient obtenus par ce biais. Dans le cas du zirconium et de l'hafnium, le carbure métallique correspondant étant très stable en température, il n'a pas permis de synthétiser les phases MAX. Du carbone élémentaire, sous forme de noir de fumée, a donc été utilisé dans ces systèmes.

Les mélanges de poudres ont été réalisés en boîte à gants car les poudres métalliques de titane, zirconium, hafnium et aluminium sont inflammables à l'air à température ambiante. Les taux de O₂ et H₂O y sont maintenus à des valeurs inférieures à 1 ppm.

II.3.1.1.1. Caractéristiques des poudres utilisées

Les synthèses sont réalisées à partir des poudres commerciales décrites dans le Tableau 7. Les poudres métalliques de titane, zirconium et hafnium ont toutes une granulométrie de -325 mesh, correspondant à une taille de grains inférieure à 44 µm (maille du tamis). Cette taille de grain maximale relativement fine permet un contact rapproché des grains de poudre, donc un mélange plus homogène, ce qui conduit à une réaction entre les grains plus avancée [190].



Tableau 7 : Caractéristiques des poudres utilisées

Poudre	Source	Pureté	Taille des particules
Titane	Alfa Aesar	99,5%	-325 mesh
Zirconium	Riedel de Haën	97% de Zr + Hf (Hf max 3%)	-325 mesh
Hafnium	aber	99,6% de Hf + Zr (Zr 2-3,5%)	-325 mesh
Aluminium	Cerac	99,5%	-325 mesh
Carbure de titane	Alfa Aesar	99,5%	Environ 2 μm
Carbone élémentaire (noir de fumée)	Prolabo	99,25%	Entre 100 et 200 nm [191]

II.3.1.1.2. Mélange initial

Les poudres du mélange initial ont été mélangées au mortier et pilon en différents ratios pour viser la composition M_2AlC de chaque système étudié (Tableau 8).

Tableau 8 : Proportions utilisées dans les mélanges de poudres initiaux

	Ratio M:Al:(M)C
Titane (Ti:Al:TiC)	1:1,18:0,84
Zirconium (Zr:Al:C)	2:1:1
Hafnium (Hf:Al:C)	2:1:1

L'aluminium possédant une température de fusion de 660 °C, il est aussi sujet à une vaporisation partielle lors des traitements thermiques effectués. Il est donc souvent apporté dans les mélanges en excès pour compenser cette perte de matière par vaporisation [77]. Pour le système base titane, la décomposition péritectique de TiAl a été visée, ce qui correspond à un ratio Ti:Al de 1:1,18 (voir le diagramme de phase présenté en **Figure 10 A** du **Chapitre I**). De plus, dans les techniques de synthèse choisies, l'échantillon est placé dans un environnement riche en carbone avec l'utilisation d'une matrice en graphite lors des traitements en frittage naturel et au SPS. Ceci peut se traduire par la contamination de l'échantillon par du carbone [192]. Un excès de ce dernier par rapport à la composition finale visée se traduisant par le



basculement de la phase MAX 211 vers la phase MAX 312, le mélange initial peut être ajusté avec un défaut de carbone [100,193,194]. Il a été décidé ici de se placer à un ratio Ti:Al:TiC de 1:1,18:0,84.

Dans les systèmes avec le zirconium et l'hafnium, le ratio M:Al:C de 2:1:1 a été utilisé au départ puis ajusté pour maximiser la quantité en M_2AlC obtenue dans les échantillons.

II.3.1.2. Techniques de synthèse

Les échantillons ont été obtenus par différentes techniques de synthèse. Une méthode traditionnelle, le frittage réactif sans pression, a été retenue dans le but de réaliser des échantillons facilement reproductibles. Deux techniques basées sur l'utilisation d'un courant électrique ont aussi été étudiées : le four à arc et le Spark Plasma Sintering (SPS, traduit par Frittage par Plasma d'Arc), cette dernière permettant aussi de réaliser l'étape de densification des matériaux avec la possibilité d'appliquer simultanément une pression.

II.3.1.2.1. Frittage réactif

Le mélange de poudre est placé dans une matrice en graphite, protégée par une feuille de Papyex® (Mersen, France). Il est compacté, pour certains essais, sous 1 tonne pendant 30 secondes, trois fois. La matrice est ensuite placée dans le four Nabertherm VHT-GR (Figure 29) et subit un cycle thermique dans une atmosphère contrôlée d'argon, sous flux dynamique de 50 mL/min.



Figure 29 : Photographies du four Nabertherm VHT-GR

II.3.1.2.2. Four à arc

Avant d'être placé dans l'enceinte du four MAM-1 Compact Arc Melter (Edmund Bühler GmbH, Allemagne, Figure 30), le mélange de poudres est précompacté dans une matrice en acier pendant 30 secondes à 1 tonne, 2 tonnes puis 3 tonnes pour former une pastille. Cette pastille peut ensuite être manipulée à l'air libre sans craindre de réaction.

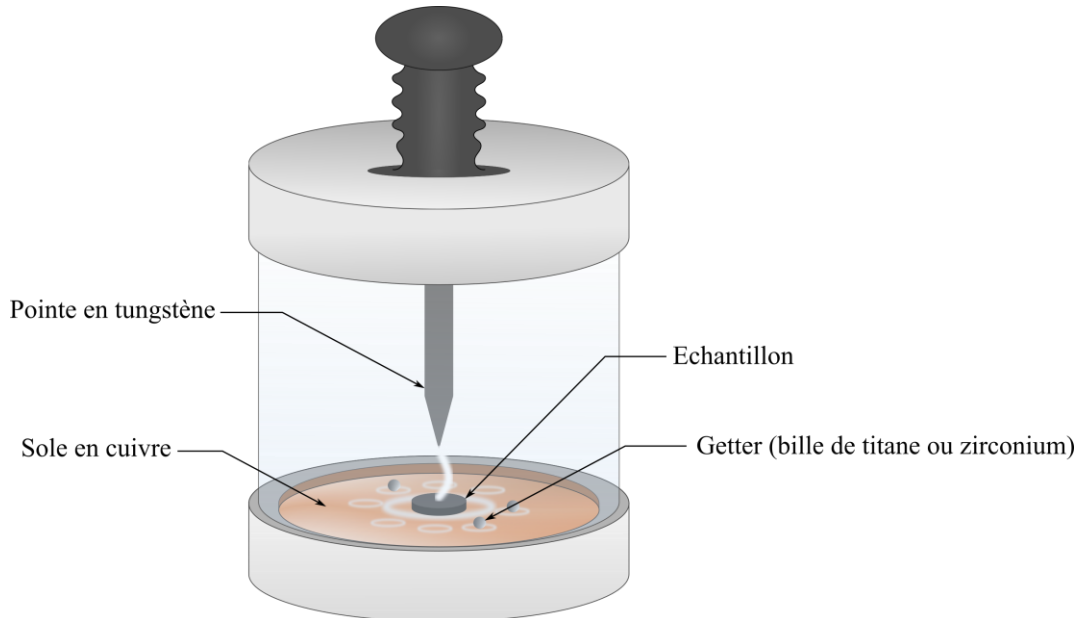


Figure 30 : Schéma du four à arc

Après avoir placé l'échantillon, l'enceinte subit des séquences de vide/remplissage d'argon successives à l'aide d'une pompe primaire. Puis elle est remplie d'argon jusqu'à une pression relative de -0,6 bars. Un arc électrique de courant continu (générateur Lorch HandyTIG 180 DC) et de tension variable (en fonction de la distance échantillon/pointe) est créé entre la pointe non-consommable en tungstène et la sole en cuivre. Des billes de titane et de zirconium (appelées getters en anglais) jouant le rôle de piège à oxygène sont également placées sur la sole du four. Elles permettent d'absorber les dernières ppm subsistant dans l'enceinte. Le traitement est réalisé en ajustant la puissance et en chauffant l'échantillon pendant la durée souhaitée. Après refroidissement, l'enceinte peut ensuite être remise à pression atmosphérique et ouverte pour récupérer l'échantillon. Ces traitements sont toutefois réalisés plusieurs fois en retournant l'échantillon pour en homogénéiser la composition.

II.3.1.2.3. Spark Plasma Sintering (SPS)

Le méthode SPS (Spark Plasma Sintering ou Frittage par Plasma d'Arc, Figure 31) est une technique de frittage alliant le passage d'un courant pulsé dans l'échantillon conjointement



à l'application d'une charge uniaxiale. L'effet Joule dû au passage du courant au travers des pistons, de l'échantillon pour partie, et dans la matrice permet d'atteindre de très hautes températures à des vitesses de chauffe extrêmement élevées (de 100 à 400 °C/min).

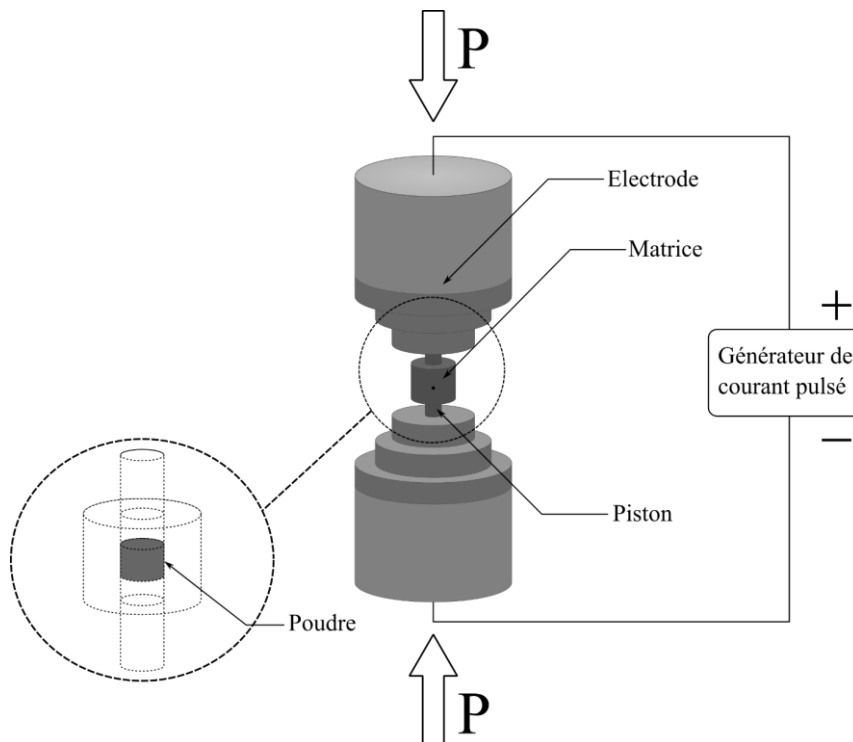


Figure 31 : Schéma de principe du Spark Plasma Sintering (Frittage par Plasma d'Arc)

Pour les traitements de synthèse, le mélange des poudres initiales est placé dans la matrice en graphite entre des feuilles de graphite (Papyex®, Mersen, France). Celles-ci jouent le rôle de lubrifiant lors du déplacement des pistons, empêchent d'éventuelles réactions entre l'échantillon et le graphite des pistons et de la matrice, tout en assurant la conduction électrique et thermique. L'échantillon pulvérulent est, pour certains essais, précompacté sous une charge uniaxiale d'une tonne pendant 30 secondes (trois cycles). La matrice est ensuite placée entre des blocs de graphite (spacers) assurant le passage du courant des électrodes du SPS aux pistons. Une pression uniaxiale est appliquée, dans une enceinte sous vide ou sous atmosphère contrôlée. La température en surface de la matrice et la pression appliquée sont ajustées en temps réel par le SPS en suivant des valeurs de consigne. Après synthèse, les échantillons sont polis pour retirer la feuille de Papyex® et être ensuite caractérisés.

L'appareil utilisé lors de ces travaux est le Dr. Sinter 825 (Fuji Electronics Industrial Co. Ltd, Japon) et les traitements sont réalisés sous un vide de 10 Pa environ. Les matrices employées ont un diamètre compris entre 10 et 50 mm. L'épaisseur visée des échantillons a



varié entre 3 et 5 mm. Les rampes de montée et descente en température ont été fixées à 100 °C/min, avec une rupture de la rampe à 50 °C/min, 50 °C avant le palier en température pour limiter le phénomène de dépassement de consigne (overshoot). Les temps et températures de palier ont été ajustés pour obtenir la meilleure composition finale possible.

II.3.2. Synthèse par une voie exploratoire : voie PDC

La voie PDC (Polymer-Derived Ceramics), partant de composés liquides précurseurs de céramique, a aussi été étudiée dans ces travaux.

II.3.2.1. Montage de synthèse

Les réactifs utilisés dans ces travaux dans le cas de la synthèse par précurseurs précéramiques étant pour la plupart très sensibles à l'oxygène ou à l'humidité, ils ont été stockés et manipulés en atmosphère inerte. Les produits ont été conservés en boîte à gants (boîte à gants Jacomex de type Campus; $O_2 < 0,1$ ppm et $H_2O < 0,8$ ppm). Les manipulations ont été réalisées sous rampe mixte vide-argon, avec un montage visible en Figure 32, reliée à une pompe à vide et à une arrivée d'argon.

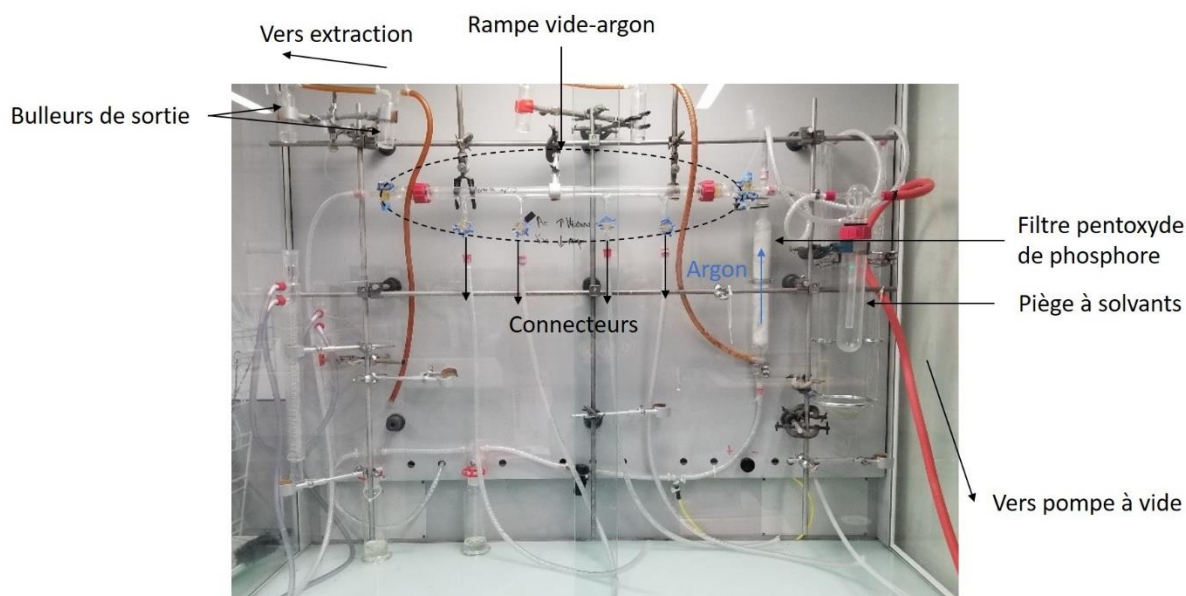


Figure 32 : Photographie du montage et de la rampe vide-argon utilisés lors des synthèses

La pompe à vide est protégée par un piège à solvant, plongé dans l'azote liquide pour recondenser toutes les vapeurs de solvant. Le flux d'argon entrant passe par une colonne de pentoxyde de phosphore, composé fortement hygroscopique, permettant d'absorber les traces résiduelles d'eau. La verrerie utilisée pour les synthèses est de type Schlenk, avec un robinet



pour la mise sous vide ou gaz inerte. Elle est placée 24 heures auparavant à l'étuve pour s'assurer de son séchage complet.

II.3.2.2. Réactifs utilisés

Les systèmes contenant le titane et le zirconium ont été étudiés par la voie PDC. Les réactions choisies dans ces travaux pour former des carbures ternaires sont des réactions permettant de synthétiser des molécules cycliques mixtes, possédant le métal de transition (Ti ou Zr) et l'aluminium. Ces deux éléments sont apportés chacun par un précurseur, présenté dans les paragraphes suivants.

II.3.2.2.1. Précurseurs du métal de transition (titane et zirconium)

Les précurseurs utilisés sont des dichlorures de métallocène, de nom complet dichlorure de di(cyclopentadienyl) du métal considéré. Deux métaux de transition ont été étudiés dans ces travaux : le titane et le zirconium. Le dichlorure de titanocène et le dichlorure de zirconocène (respectivement TiCp_2Cl_2 et ZrCp_2Cl_2 avec Cp : groupe cyclopentadienyle) ont donc été utilisés. Leur formule est montrée en Figure 33.



Figure 33 : Formules chimiques du dichlorure de titanocène et du dichlorure de zirconocène

Quelques données sur ces composés sont présentées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques du dichlorure de titanocène et du dichlorure de zirconocène

	Dichlorure de titanocène	Dichlorure de zirconocène
Masse molaire	248,96 g.mol ⁻¹	292,32 g.mol ⁻¹
Masse volumique	1,6 g.cm ⁻³ à 25 °C	6,73 g.cm ⁻³
Pureté	97 %	≥ 98 %
Apparence	Poudre rouge foncé	Poudre jaune clair
Solubilité	À température ambiante : modérément soluble dans le toluène, le chloroforme, l'alcool ; peu soluble dans l'eau, l'éther, le benzène	
Précautions d'emploi	Sensible à l'humidité Irritant pour les yeux, la peau et les voies respiratoires Incompatible avec les oxydants forts, alcools, acides, halogènes et bases	

Le dichlorure de titanocène provient de la société Alfa Aesar et le dichlorure de zirconocène de Sigma Aldrich.

II.3.2.2. Précurseurs d'aluminium

Deux précurseurs d'aluminium de la famille des organoaluminiums ont été utilisés : le triméthylaluminium (TMA) et le triéthylaluminium (TEA). Ils sont en réalité des dimères, de formule Al₂(CH₃)₆ et Al₂(C₂H₅)₆, comme présentés en Figure 34 [195–197].

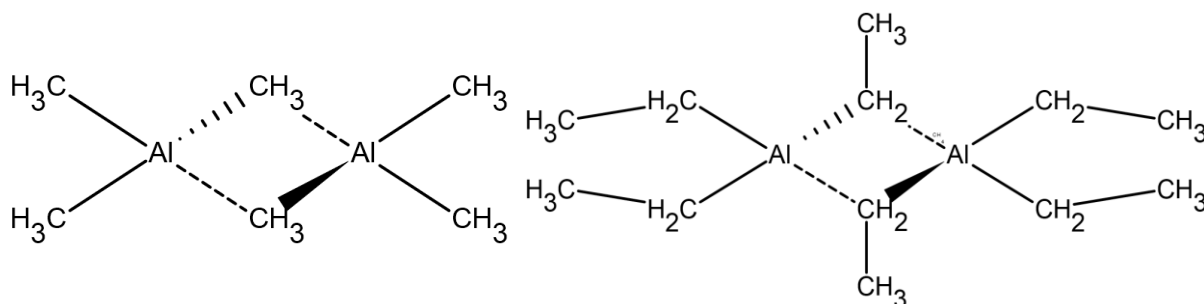


Figure 34 : Structure du triméthylaluminium et du triéthylaluminium [195,198]

Ces deux composés sont pyrophoriques : ils réagissent spontanément et violemment avec le dioxygène de l'air, et forment une fumée blanche composée de particules d'oxyde d'aluminium. Ils sont donc manipulés avec grande précaution, notamment sous flux dynamique d'argon lors de leur ajout dans le ballon de réaction.

Quelques propriétés de ces précurseurs sont données dans le Tableau 10. Les deux produits sont fournis par la société Sigma Aldrich.

Tableau 10 : Propriétés du triméthylaluminium et du triéthylaluminium

	Triméthylaluminium	Triéthylaluminium
Masse molaire	144,17 g/mol (dimère)	228,335 g/mol (dimère)
Masse volumique	0,752 g/cm ³	0,848 g/cm ³
Concentration	2,0 M dans toluène	25 % mass. dans toluène
Apparence	Liquide transparent	Liquide transparent
Viscosité	1,12 mPa.s à 20 °C	2,6 mPa.s à 25 °C
Point éclair	-17,0 °C	-18,0 °C
Solubilité	Soluble dans les hydrocarbures (par exemple : toluène, benzène, hexane, heptane)	
Précautions d'emploi	Violente réaction à l'oxygène et à l'humidité. Graves brûlures de la peau, des yeux et des voies respiratoires. Incompatible avec les acides, les alcools, les halogènes et les oxydants.	

II.3.2.2.3. Solvant de synthèse

Un seul solvant, du toluène, a été utilisé pour toutes les synthèses réalisées dans ces travaux. C'est un liquide inflammable, de la classe des CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique). Le toluène utilisé, d'une pureté de 99,85 %, est fourni sur tamis moléculaire et conditionné sous argon. Il est commercialisé par Accros Organics.

II.3.2.3. Protocole et paramètres de synthèse étudiés

Le protocole de synthèse est resté identique selon les précurseurs en titane, zirconium ou aluminium utilisés. Le précurseur métallique pulvérulent est pesé, placé dans un ballon et mis sous vide pendant 30 min pour s'affranchir de la présence d'oxygène et d'humidité. Le toluène est ensuite ajouté à contre-flux d'argon et l'agitation magnétique permet la dissolution du précurseur métallique. Le volume souhaité du précurseur d'aluminium, prélevé à la seringue, passivée sous argon avant utilisation, est ajouté au mélange, sous contre-flux d'argon. Le ballon est ensuite laissé pour réaction entre 2 et 60 heures, sous agitation magnétique et relié à l'extraction, comme présenté en Figure 35. L'influence du temps de réaction a été étudiée et son choix est justifié dans le **Chapitre IV** de ce manuscrit.

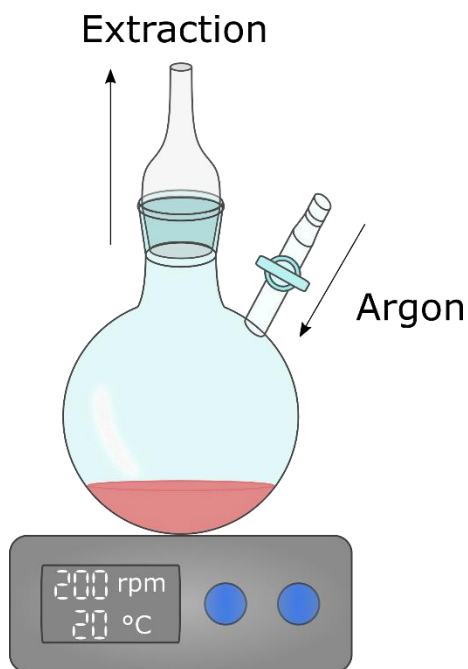


Figure 35 : Schéma du montage de synthèse

Les quantités de matière utilisées sont spécifiques à chaque système et adaptées de la bibliographie sur le sujet [199,200]. Elles sont présentées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Quantités de matière pour les synthèses en voie liquide

		Titane	Zirconium
Précurseur du métal de transition (MCp₂Cl₂)	Quantité de matière	1,25 mmol	
	Masse	320 mg	373 mg
Précurseur d'aluminium	Quantité de matière	2,5 mmol	14,3 mmol
	V(TMA (2,0 M))	1,3 mL	7,1 mL
	V(TEA (25 %mass.))	1,5 mL	7,7 mL
V (Toluène)		20 mL	20 mL

Après le temps de réaction, le solvant est extrait du produit final. Pour cela, le ballon est mis sous contre-flux d'argon, déconnecté de la sortie et connecté par un pont à un Schlenk long qui sert de piège (Figure 36).

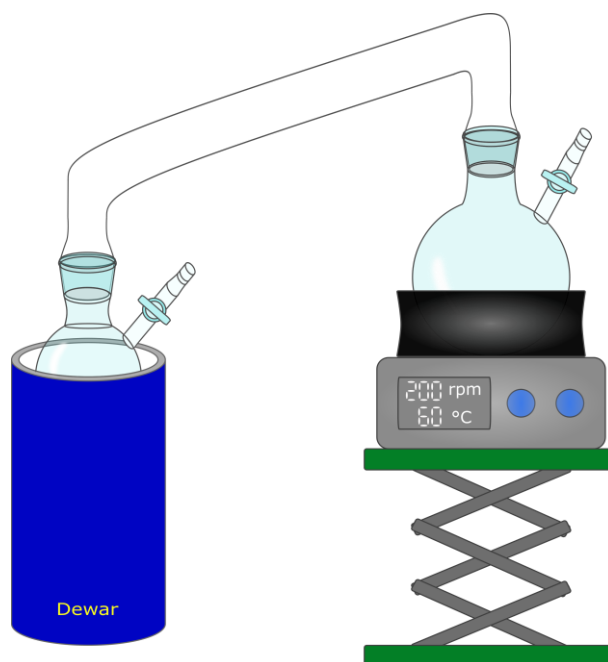


Figure 36 : Schéma du montage pour l'extraction du toluène

L'ensemble est mis sous vide avant de plonger le piège dans l'azote liquide, qui permettra de recondenser les vapeurs de solvant avant la rampe vide-argon. Comme précisé précédemment (paragraphe II.3.2.1), un deuxième piège est utilisé afin de protéger la pompe à vide, en recueillant les vapeurs de solvant n'ayant pas été capturées par le premier piège. Le ballon est chauffé à 60 °C pour faciliter l'évaporation du toluène et est maintenu sous vide dynamique. À la fin de l'extraction, après refroidissement, le produit contenu dans le ballon est récupéré en boîte à gants. Selon les réactifs utilisés, les produits obtenus, présentés dans le **Chapitre IV**, ont des couleurs et des états différents, de pulvérulents à liquides.

Pour chaque métal de transition étudié (Ti et Zr), les synthèses ont été réalisées pour deux précurseurs d'aluminium et pour des temps de réaction différents.

II.3.2.4. Traitements thermiques

Les produits récupérés après synthèse subissent un traitement thermique pour les transformer en céramiques. Ce traitement peut être découpé en deux étapes : une étape de pyrolyse à relativement basse température (< 1000 °C) qui permet de retirer la plus grande partie des fragments volatiles et un traitement à plus haute température qui permet la céramisation du produit et la cristallisation des phases le constituant.

II.3.2.4.1. Pyrolyse

L'étape de pyrolyse est réalisée dans un four Carbolite GHA 12/45 (Figure 37). C'est un four horizontal avec un tube en silice, maintenu sous vide statique quand non utilisé.

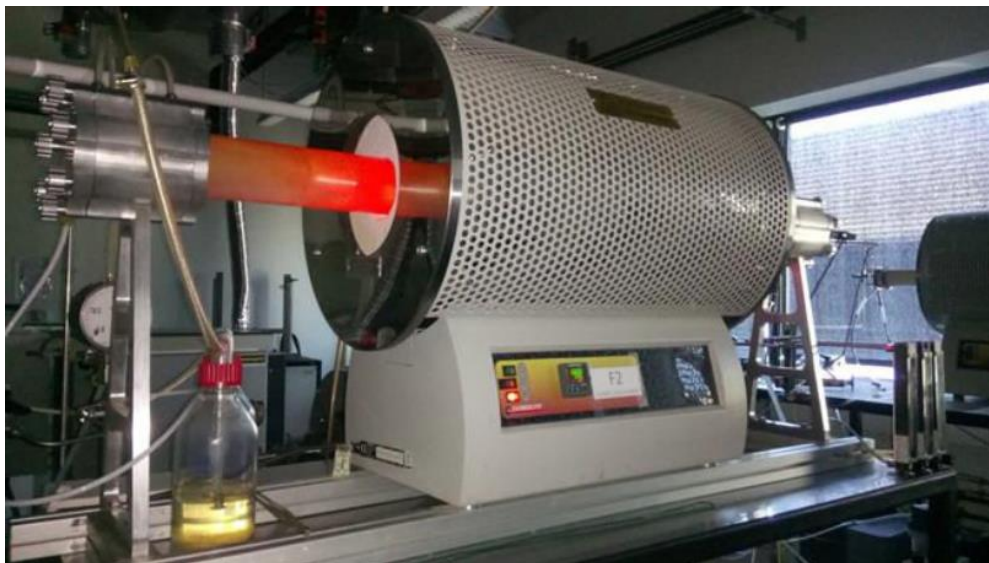


Figure 37 : Four de pyrolyse à tube silice

Les produits de synthèse sont pesés en boîte à gants et placés dans un creuset en alumine, préalablement stocké à l'étuve. Ils sont sortis dans un tube en verre étanche pour garder une atmosphère inerte lors du transport. Le four est placé en contre-flux d'argon pour son ouverture et l'introduction de l'échantillon. Il est ensuite laissé sous vide dynamique pendant 30 minutes pour éliminer toute pollution de l'atmosphère puis placé sous flux dynamique d'argon pour le traitement thermique.

Le cycle thermique de pyrolyse est constitué d'une rampe de montée en température à 5 °C/min, d'un palier de 2 heures à 700 °C ou 900 °C et d'une descente jusqu'à température ambiante à 5 °C/min. Cette température de pyrolyse est sélectionnée pour permettre la perte par volatilisation des fragments organiques. Le produit obtenu est donc stable thermiquement

II.3.2.4.2. Traitement à haute température

Après pyrolyse, les échantillons peuvent être traités à plus haute température pour transformer les phases du matériau qui sont encore amorphes en phases cristallines. Le four VHT-GR (Nabertherm) est utilisé pour ce traitement à plus haute température. Ses résistances et son intérieur sont en graphite, ce qui confère une atmosphère réductrice. Ces traitements sont réalisés sous flux de 50 mL/min d'argon. Les échantillons sont placés dans un creuset alumine. Le cycle thermique est composé de rampes en température de 10 °C/min et de paliers de 2 ou



3 heures à une température comprise entre 1000 et 1600 °C, ajustée pour assurer la céramisation du produit.

II.4. Frittage des phases MAX

Le frittage des phases MAX a été réalisé pour obtenir des échantillons denses de diamètre 50 mm et d'épaisseur 5 mm, dans lesquels peuvent être découpées des barrettes de flexion pour les essais mécaniques. Ces échantillons ont été fabriqués en partant de la poudre commerciale en raison de la quantité de poudre nécessaire.

II.4.1. Poudre commerciale

La poudre Maxthal 211 commercialisée par la société suédoise Kanthal Company, a été sélectionnée pour réaliser les échantillons destinés aux tests mécaniques. La société ne donne aucune information sur leur technique de synthèse, mais la poudre, constituée majoritairement de la phase MAX Ti_2AlC , contient aussi la phase MAX Ti_3AlC_2 et un peu de TiC. Sa composition, déterminée par DRX et analyse Rietveld, est présentée dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Composition obtenue par analyse Rietveld de la poudre commerciale Maxthal 211

	Ti_2AlC	Ti_3AlC_2	TiC
Pourcentage massique	60,9	35,7	3,44

La poudre commerciale a été analysée par granulométrie laser pour en connaître sa granulométrie et son profil de dispersion, présentés en Figure 38.

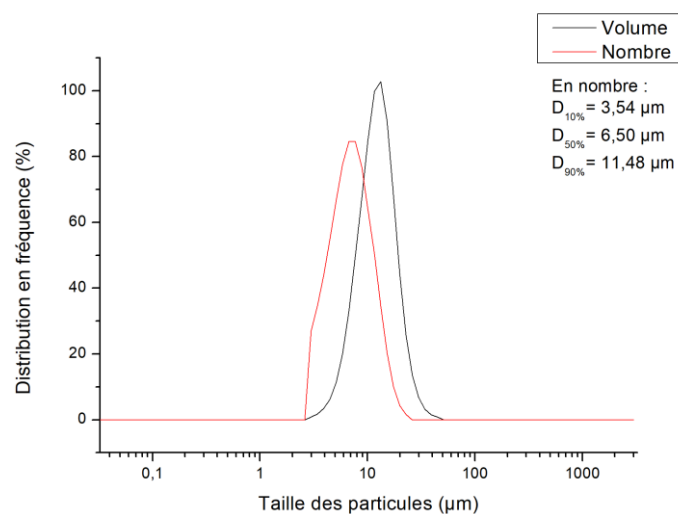


Figure 38 : Profil granulométrique de la poudre commerciale Maxthal 211

Le diamètre moyen des grains de la poudre commerciale est de l'ordre de 12 μm . Le diamètre médian en nombre est de 6,5 μm . Cette taille permet d'avoir une bonne compaction et un contact fin entre les particules et donc un meilleur taux de densification final.

II.4.2. Frittage par SPS

La poudre commerciale a été frittée par Spark Plasma Sintering, dont le principe a été explicité en II.3.1.2.3. La matrice utilisée était de diamètre 50 mm et une épaisseur de 5 mm était visée après frittage. La poudre a été précompactée avant frittage sous une pression de 1 tonne pendant 1 min, 3 fois de suite. Le cycle thermique, réalisé sous vide, était constitué de rampes en température de 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en montée et en descente, d'une température de palier de 1150 $^{\circ}\text{C}$ et d'un temps de maintien de 5 min, sous une pression de 75 MPa, selon les paramètres déterminés dans la thèse de K. Kozak [201].

II.5. Synthèse des phases MXènes : protocole de l'attaque chimique

Le protocole d'ablation chimique des phases MAX a été adapté depuis ceux trouvés dans la littérature [154]. Comme utilisée couramment, l'ablation à partir d'une solution d'acide fluorhydrique a d'abord été testée. Celle-ci est préparée par dilution d'une solution commerciale de HF à 39,5 % (Carlo Erba Reagents, Hydrofluoric acid 39.5 % RE - Pure 1 L). Plusieurs concentrations, entre 5 % et 20 %, de la solution ont été testées. Dans ce cas, 1 g de poudre de phase MAX est ajouté, sur une durée d'environ 1 min, à 20 mL de solution HF dans un bécher en téflon, sous agitation magnétique. Des bulles de H_2 se forment lors de l'ajout de la poudre dans la solution acide. La solution est laissée pour réaction entre 4 et 24 heures.

Une deuxième méthode, utilisant cette fois un sel fluoré et créant *in-situ* HF, a été étudiée. Le sel LiF, à hauteur de 2 g est dissous dans 40 mL de solution d'HCl de concentration 6 M. Quand le sel est dissous, 2 g de poudre Ti_2AlC sont ajoutés au mélange, sous agitation magnétique. La solution est chauffée à 40 $^{\circ}\text{C}$ et deux temps d'ablation de 24 et 48 heures ont été testés.

Après réaction, la solution contenant HF est versée dans deux tubes de centrifugation en PTFE-FEP (50 mL) avec bouchons d'étanchéité et joints de marque Thermo Fischer. De l'eau distillée est ajoutée jusqu'au trait de jauge et les tubes sont centrifugés à 3500 rpm pendant 5 min. Le surnageant est retiré et de l'eau distillée rajoutée pour refaire un cycle de centrifugation. Environ 6-8 cycles de centrifugation sont réalisés pour obtenir un pH de solution autour de 6. Environ 500 mL d'eau distillée sont nécessaires pour cette étape. La solution est ensuite filtrée sous vide sur Büchner en porcelaine avec des filtres membranes PVDF (0,22 μm ,

diam. 47 mm, Fischer). 500 mL d'eau distillée sont utilisés pour rincer lors de cette étape de filtration. Le filtre est ensuite séché à l'étuve pendant 12 heures à 80 °C, puis la poudre est récupérée et pesée avant d'être caractérisée. Elle est enfin stockée sous atmosphère inerte pour éviter son oxydation.







Chapitre III : Optimisation des paramètres de synthèse pour l'obtention des phases MAX





Chapitre III. Optimisation des paramètres de synthèse pour l'obtention des phases MAX

Le **Chapitre I** a permis de présenter les phases MAX, leurs propriétés particulières et donc leur intérêt. Il a été discuté du principal enjeu, qui réside actuellement dans la difficulté de synthétiser des échantillons monophasés en phases MAX, sans aucune phase secondaire. Parmi toutes celles présentées dans la littérature, trois techniques de synthèse par voie poudre ont été choisies : le frittage naturel, le four à arc et le SPS. Les deux dernières, basées sur le passage d'un courant dans l'échantillon, pourraient ainsi permettre d'améliorer la mobilité des espèces et donc la composition finale. Les paramètres de synthèse, tels que notamment la pression, la température ou le temps de traitement, sont des paramètres primordiaux à contrôler pour maximiser le taux d'avancement de la réaction et limiter la dégradation des phases MAX. Seul un ajustement fin de tous ces paramètres pourra mener à l'obtention d'échantillons riches en phases MAX. Le **Chapitre II** a présenté les poudres de départ ainsi que les techniques de synthèse qui ont été utilisées dans ces travaux. Ce **Chapitre III** a pour objectif de discuter de l'élaboration d'échantillons contenant la plus grande proportion possible des phases MAX de composition Ti_2AlC , Zr_2AlC et Hf_2AlC à partir des trois techniques précitées.

III.1. Introduction

Trois techniques de synthèse par voie poudre ont été retenues dans ces travaux. Deux techniques non-traditionnelles ont été sélectionnées : la fusion à l'arc et le SPS, basées sur l'utilisation d'un courant électrique. Celui-ci permet d'augmenter la mobilité des espèces, et donc de diminuer les temps de traitement, et pourrait mener à une meilleure composition finale des échantillons. Ces travaux ont commencé par l'étude de la synthèse des phases MAX avec le four à arc et le choix du précurseur de carbone dans le mélange initial a notamment été réalisé à partir de ces résultats. Cette technique sera donc présentée en premier lieu. Le frittage réactif sera détaillé dans une deuxième partie car il est considéré comme technique de référence dans ces travaux, car classique dans le domaine de la métallurgie des poudres. Les résultats obtenus par la technique du SPS seront ensuite explicités. L'ajustement des paramètres de synthèse de ces trois techniques pour la synthèse de la phase MAX de stœchiométrie 211 dans les systèmes Ti-Al-C, Zr-Al-C et Hf-Al-C sera donc présenté dans ce chapitre.

III.2. Synthèse par four à arc

La fusion à l'arc est la première technique de synthèse ayant été étudiée dans ces travaux. Cette technique nécessite seulement la préparation de compacts à partir du mélange de



poudres. Les durées de traitement sont courtes, de l'ordre de quelques minutes. Les paramètres électriques, tels que l'intensité électrique du générateur, la puissance délivrée et le temps de traitement ont été affinés pour obtenir la plus grande proportion de phases MAX.

III.2.1. Système Ti-Al-C

Dans le système Ti-Al-C, le mélange est réalisé à partir des poudres Ti, Al et TiC, mélangées dans un ratio 1:1,18:1. L'aluminium est apporté en excès dans le mélange pour compenser sa perte partielle par vaporisation. Cet excès correspond à la décomposition péritectique de TiAl, à une fraction molaire $x_{Al} = 0,54$, ce qui correspond au ratio Ti:Al précédemment cité de 1:1,18.

III.2.1.1. Ajustement de l'intensité électrique du générateur

Le courant de l'arc généré dépend de l'intensité électrique du générateur et de la fraction de puissance délivrée. L'intensité électrique du générateur représente donc le courant maximal pouvant être délivré. Un potentiomètre en façade du four permet ensuite de régler plus finement l'intensité du courant délivré (de 10 à 100 %) de ce courant maximal. L'ajustement de l'intensité électrique du générateur permet donc de régler le courant délivré et par extension, la température de l'échantillon lors du traitement. La tension s'établissant dépend, pour sa part, de la distance entre la pointe en tungstène (cathode) et l'échantillon (anode). Cette distance doit donc, autant que possible, être gardée constante.

Deux intensités du générateur (bridages) ont été testées : 90 A et 180 A. L'évolution de la composition des échantillons selon l'intensité électrique et les durées de traitement est présentée en Figure 39. La nature des phases synthétisées est déterminée par DRX. Une étape additionnelle de quantification, par affinement Rietveld, permet de connaître leur proportion.



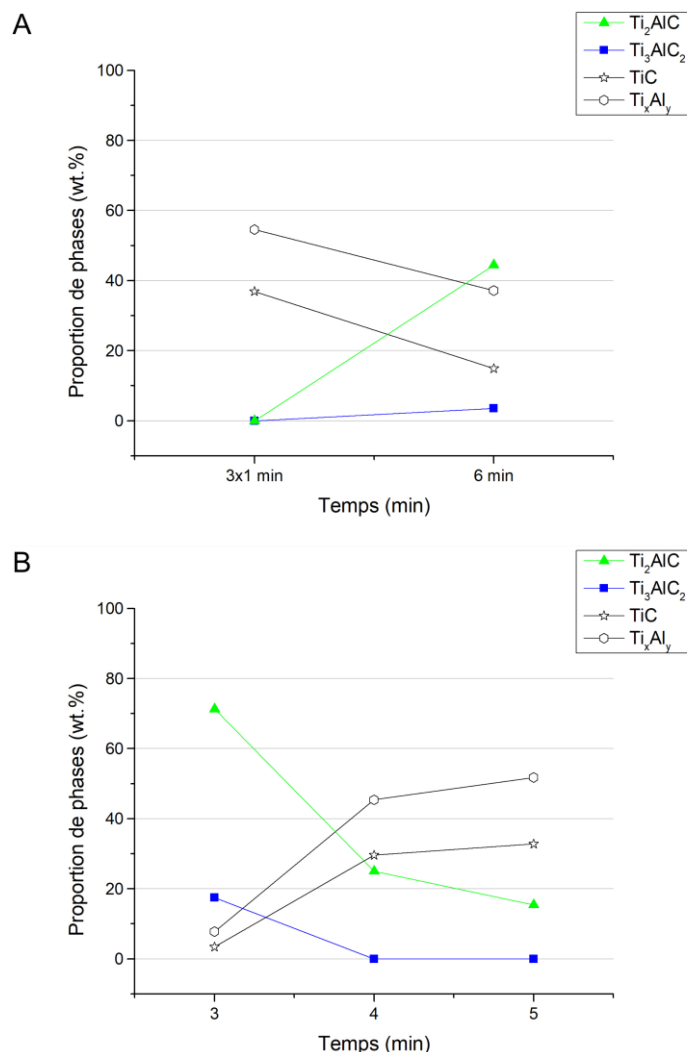


Figure 39 : Évolution de la composition en fonction du temps de traitement pour 15 % de puissance et pour deux limitations d'intensité : A. 90 A et B. 180 A

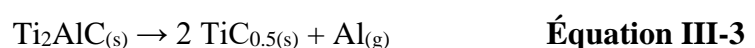
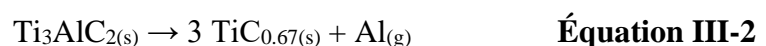
Un chauffage d'une intensité de 15%, pour une limitation à 90 A, pendant 3 min, délivré par intermittence en 3x1 min entrecoupées de 30 sec de pause entre deux chauffages, n'est pas suffisant. L'échantillon ne contient pas de phases MAX, seulement des phases intermétalliques Ti_xAl_y et la phase carbure TiC. Pour une durée de 6 min, la phase Ti_2AlC est obtenue à hauteur de 44 wt.%. Quelques pourcents massiques de Ti_3AlC_2 sont aussi détectés. Pour obtenir une plus grande proportion de Ti_2AlC , une durée de chauffage supérieure serait nécessaire. Mais celle-ci risquerait d'augmenter également la proportion de la phase Ti_3AlC_2 , plus pauvre en aluminium et apparaissant progressivement à cause de la vaporisation de l'aluminium lors du traitement. Cette vaporisation est un phénomène qui est souvent observé en raison de la basse température de fusion de l'aluminium ($T_{\text{fusion Al}} = 660 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Il semble donc préférable d'augmenter la limitation de l'intensité électrique du générateur pour augmenter le courant délivré et réduire les temps de traitement. Pour 15 % d'une intensité de 180 A, la phase MAX 211 est formée pour des temps de traitements plus courts, dès 3 min de chauffage. Pour cette durée, la phase MAX est obtenue à hauteur de 71 wt.%. La phase Ti_3AlC_2 représente 18 wt.% de l'échantillon et les phases TiC et Ti_xAl_y sont également présentes. La présence de la phase 312 est signe de la vaporisation de l'aluminium pendant le chauffage, basculant la composition visée du système vers la formation de la phase la plus pauvre en aluminium. Les phases intermétalliques peuvent ici être des produits réactionnels transitoires ou venir de la décomposition partielle de phases MAX. Pour une durée plus importante de 4 min, la proportion des deux phases MAX diminue. Cette observation confirme que les phases MAX se décomposent, augmentant la proportion de phases intermétalliques. Cette tendance s'accroît pour un temps de traitement de 5 min. La limitation d'intensité électrique de 180 A a donc été choisie pour les synthèses suivantes afin de garder des temps de traitements courts.

Des chemins de réaction possibles pour la décomposition de la phase Ti_2AlC en température sous vide ou flux d'argon ont été rapportés dans la littérature. Ils nous sont utiles ici pour discuter les résultats. Pang *et al.* [202] ont étudié la décomposition des deux phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 sous vide. Pour des températures supérieures à 1300 °C, la vaporisation de l'aluminium provoque la décomposition des phases $TiAl$ et Ti_3AlC_2 . La phase $TiAl$ se décompose selon la réaction de l'**Équation III-1**. Il est possible, selon les auteurs, que le titane se vaporise aussi en partie dans ce cas.



La décomposition de la phase Ti_3AlC_2 en TiC_x suit la réaction de l'**Équation III-2**. À plus hautes températures, aux alentours de 1400 °C, la phase Ti_2AlC se décompose sévèrement en TiC_x en raison de la vaporisation continue de l'aluminium sous vide (**Équation III-3**).



Kisi *et al.* [203] ont prouvé, par des expérimentations sous flux d'argon, que l'aluminium se vaporisant de Ti_2AlC lors de sa décomposition pouvait se dissoudre dans la phase TiC_x et former la phase Ti_3AlC_2 . Ces réactions sont toutes susceptibles d'exister lors de la synthèse par



four à arc, la vaporisation de l'aluminium étant un paramètre particulièrement important lors de l'utilisation de cette technique.

III.2.1.2. Ajustement du temps et de la puissance

Les synthèses suivantes ont été réalisées avec une intensité maximale délivrée par le générateur de 180 A. Le chauffage intermittent, en traitements successifs de 1 min entrecoupés de 30 s de pause, a été testé. L'idée était de traiter l'échantillon pendant une plus longue durée mais avec une température plus faible pendant une partie du traitement pour laisser le temps à la phase MAX de se former mais sans accentuer la perte d'aluminium sous l'action de l'arc électrique. Des chauffages intermittents de 2 min, 3 min et 4 min ont été réalisés et les compositions obtenues sont présentées en Figure 40.

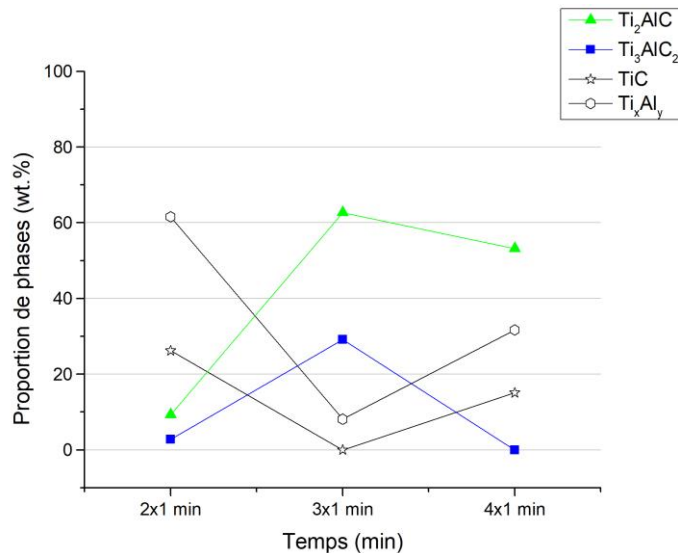


Figure 40 : Composition des échantillons après un chauffage intermittent à puissance 15 % et pour une intensité de 180 A

Pour un chauffage intermittent de 2 min, la quantité de phases MAX synthétisée est plutôt faible, avec un peu moins de 10 wt.% de Ti₂AlC. Pour un traitement de 3 min, cette quantité augmente : 63 wt.% de Ti₂AlC sont présents avec environ 30 wt.% de Ti₃AlC₂.

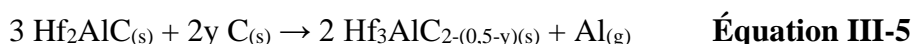
La phase MAX 312 est généralement présente lors d'un traitement à une température trop élevée ou pendant une durée trop longue. Comme mentionné précédemment, Kisi *et al.* ont prouvé que cette phase pouvait se former par dissolution de l'aluminium vaporisé dans la phase TiC_x [203]. Il est également rapporté dans la littérature qu'elle peut apparaître par réaction du composé M₂AlC avec le carbure binaire MC ou du carbone élémentaire. Lapauw *et al.* [204]



ont décrit que le basculement de la phase Zr_2AlC à la phase Zr_3AlC_2 se faisait par réaction avec ZrC suivant la réaction suivante (**Équation III-4**).



La même équipe a aussi présenté l'équation régissant la formation de Hf_3AlC_2 à partir de Hf_2AlC et de carbone élémentaire (**Équation III-5**). Cette formule s'est basée sur l'observation par EDS de la diffusion du carbone vers l'intérieur de l'échantillon et de la diffusion vers l'extérieur de l'aluminium, du fait de sa vaporisation.



Les similitudes entre le titane, le zirconium et l'hafnium mènent donc à considérer toutes ces réactions comme étant plausibles dans les trois systèmes.

Pour une durée de 4 min de chauffage intermittent, la quantité de Ti_2AlC diminue légèrement mais celle de Ti_3AlC_2 régresse encore plus fortement. Il semblerait donc que cette phase se soit dégradée en premier, se décomposant en phases intermétalliques. Cette observation est cohérente avec les réactions de décomposition des phases MAX présentées précédemment et décrites par Pang *et al.* [202].

Le Tableau 13 présente une comparaison entre l'échantillon obtenu par chauffage intermittent et celui obtenu avec un chauffage continu, pour la même puissance de chauffage (15 %). L'influence d'une puissance plus élevée (30 %) est également montrée.

Tableau 13 : Comparaison de la composition des échantillons obtenus avec ou sans chauffage intermittent et influence d'une puissance plus élevée pour une intensité à 180 A

Puissance (%)	Temps (min)	Ti_2AlC (%)	Ti_3AlC_2 (%)	TiC (%)	Ti_xAl_y (%)
15 %	3 x 1 min	62,7	29,2	-	8,1
15 %	3 min	71,3	17,5	3,4	7,8
30 %	3 min	40,4	57,5	2,1	-

Il s'avère que le chauffage intermittent n'a pas permis d'améliorer la composition de l'échantillon mais a plutôt favorisé l'apparition de la phase 312. Ceci peut être dû à la durée totale de traitement qui a été plus importante dans ce cas. Un chauffage continu est donc plus

avantageux. Pour une puissance plus élevée de chauffage, à 30 %, la composition se dégrade vers la formation de la phase 312, où la proportion de Ti_2AlC passe de 71 wt.% à 40 wt.%.

La synthèse par four à arc dans le système Ti-Al-C a donc permis de synthétiser des échantillons contenant jusqu'à 71 wt.% de Ti_2AlC par des traitements courts, de l'ordre de quelques minutes (Tableau 14).

Tableau 14 : Récapitulatif des paramètres ajustés et de la proportion en Ti_2AlC par four à arc

Intensité nominale du générateur	Chauffage intermittent	Puissance	Paramètres sélectionnés
90 A (15 % – 6 min)	3 x 1 min (180 A – 15 %)	15 % (180 A – 3 min)	180 A – 15 % – 3 min 71 % en Ti_2AlC
44 % en Ti_2AlC	63 % en Ti_2AlC	71 % en Ti_2AlC	
180 A (15 % – 3 min)	3 min (180 A – 15 %)	30 % (180 A – 3 min)	
71 % en Ti_2AlC	71 % en Ti_2AlC	40 % en Ti_2AlC	

Le principal frein à cette technique réside dans la difficulté d'ajuster finement les paramètres de synthèse et notamment la température, par l'intensité de l'arc créé. De plus, le chauffage par arc est extrêmement rapide et exacerbe le phénomène de vaporisation de l'aluminium, favorisant l'apparition de la phase Ti_3AlC_2 au détriment de la phase Ti_2AlC .

Cette technique de synthèse a aussi été transposée au système contenant du zirconium.

III.2.2. Système Zr-Al-C

Dans ce système, le mélange initial est composé des poudres Zr, Al et d'une source de carbone. La première étape de ce travail a consisté à déterminer la source de carbone la plus appropriée pour la synthèse des phases MAX.

Une particularité de ces travaux est à soulever ici. Les premiers essais ont été réalisés avec une poudre du fournisseur Cerac. Celui-ci n'existant plus, un nouvel approvisionnement n'a donc pas pu être fait. De plus, pour des raisons de sécurité, les poudres de zirconium de granulométrie -325 mesh ne sont actuellement plus commercialisées sous forme sèches, mais seulement vendues stabilisées dans l'eau. Pour contrer ces difficultés, une poudre, achetée pour des projets antérieurs et conditionnée sèche, de caractéristiques similaires en granulométrie, a



été utilisée, provenant du fournisseur Riedel-de-Haën. Les résultats étant très différents selon la poudre de départ, ils sont présentés séparément.

III.2.2.1. Utilisation de la poudre de zirconium Cerac

Les premiers essais ont été réalisés avec la poudre de zirconium Cerac, la poudre d'aluminium employée précédemment, et ZrC a été utilisé comme source de carbone. Le ratio des poudres initiales Zr:Al:ZrC a donc été placé simplement à 1:1:1. La Figure 41 présente le diffractogramme typique des échantillons obtenus avec ZrC en tant que source de carbone.

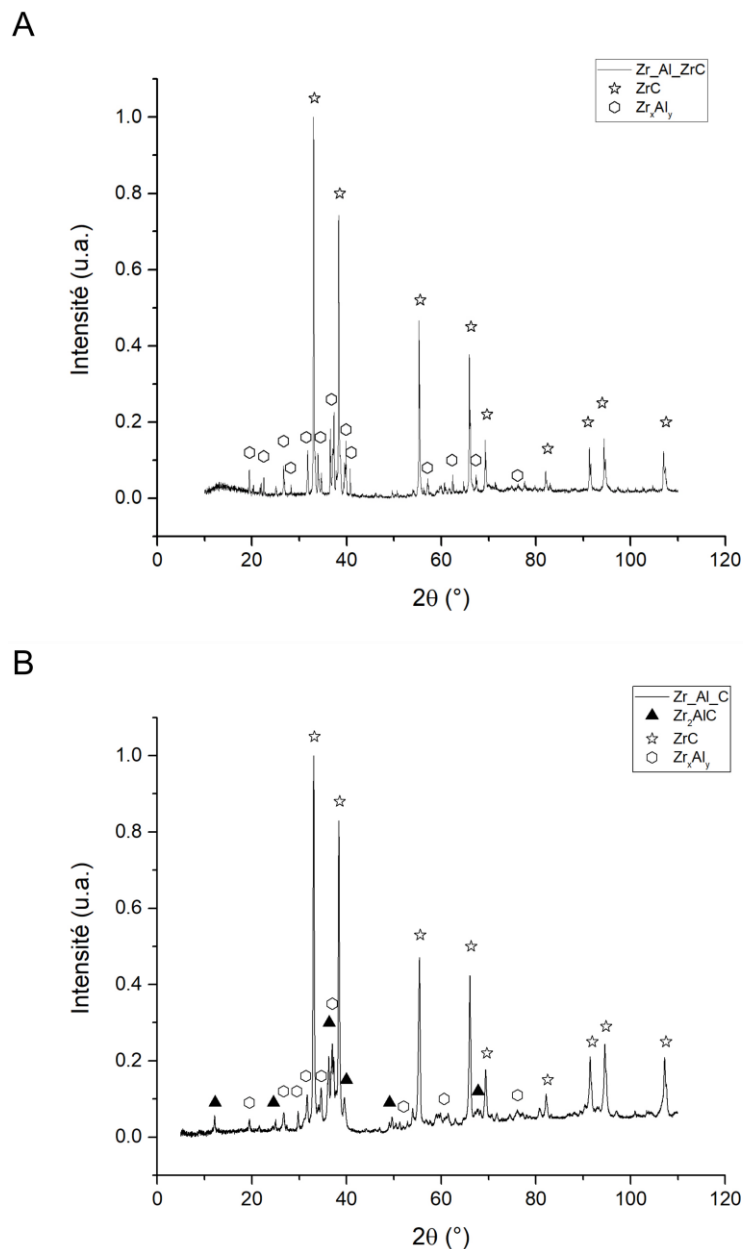


Figure 41 : Diffractogramme type des échantillons obtenus A. avec ZrC en source de carbone, ici pour 2x1 min à 15 % de puissance et B. pour C en tant que source de carbone, pour 2x1 min à 20 % de puissance



Aucune phase MAX n'a été détectée dans ces échantillons, seulement un mélange du carbure binaire et des phases aluminures, dans des proportions d'environ 50-50 wt.%.

Il a donc été décidé d'utiliser une poudre de carbone élémentaire, sous forme de noir de fumée du fournisseur Prolabo, pour réaliser les synthèses. Pour un traitement thermique effectué à une intensité de 20 % du générateur limité à 180 A pendant 2x1 min, 8 wt.% de Zr_2AlC ont été détectés. Bien que cette proportion soit faible, les essais suivants ont été menés avec la poudre de carbone élémentaire. Le ratio de poudres initiales a donc été modifié pour avoir une proportion $Zr:Al:C = 2:1:1$. Aucune compensation en aluminium n'a été faite, pour débiter, sur le ratio des poudres de départ.

Les proportions en Zr_2AlC obtenues restant faibles, il a été décidé d'essayer de stabiliser la structure par l'ajout de silicium. La Figure 42 présente l'évolution de la composition pour l'ajout de 1 wt.% de Si pour un traitement à 20 % de puissance.

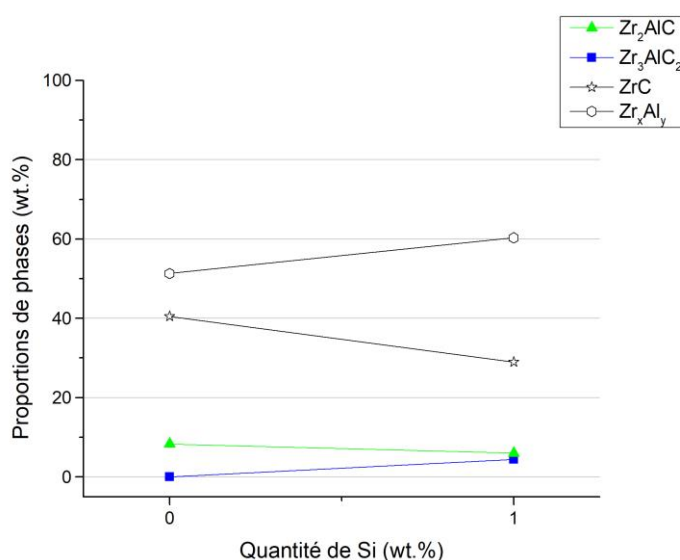


Figure 42 : Évolution de la composition pour l'ajout de 1 wt.% de Si pour un chauffage à 20 % pendant 2x1 min

Pour un chauffage à 20 %, l'ajout de 1 wt.% de Si dans le mélange initial a mené à la diminution de la proportion en Zr_2AlC au profit de Zr_3AlC_2 . La quantité de phases MAX totale est restée relativement constante. Ces observations ont montré que l'ajout de Si n'a pas permis de stabiliser et d'augmenter la proportion de la phase MAX de stœchiométrie 211.

L'influence de l'ajout d'aluminium en excès dans le mélange initial, pour compenser sa perte par vaporisation, a ensuite été étudiée. Comme présenté en Figure 43, pour un ratio $Zr:Al:C$ de 2:1,5:1, la proportion en Zr_2AlC diminue de 40 wt.% à 20 wt.%.



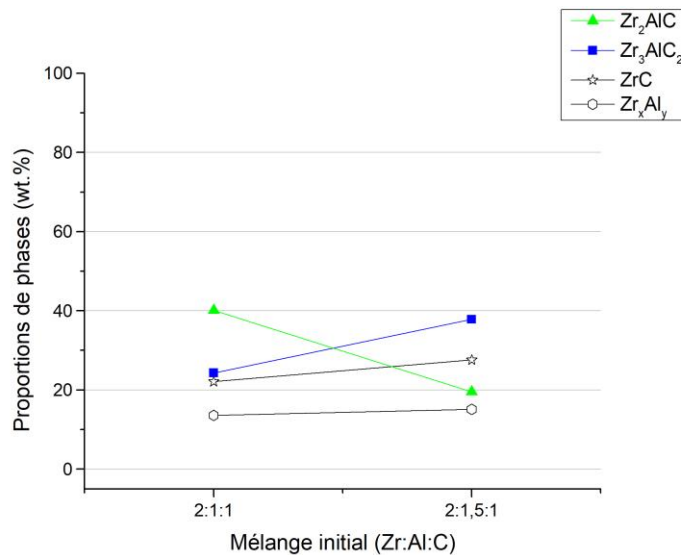
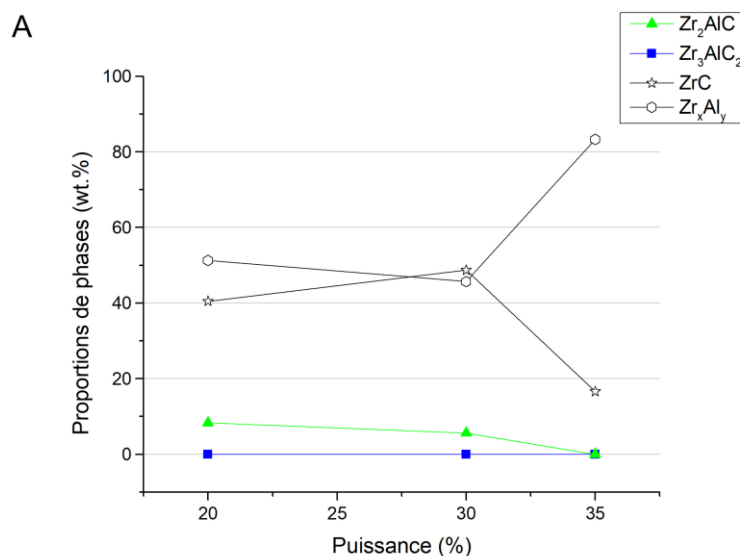


Figure 43 : Évolution de la composition pour l'ajout d'Al en excès pour un traitement à 15 % (180 A) pendant 5x1 min

La quantité de Zr_3AlC_2 augmente, elle, pour atteindre 38 wt.%. L'excès d'aluminium a donc probablement exacerbé sa vaporisation, menant à la formation de Zr_3AlC_2 en plus grande proportion. Les chemins de réactions menant à la formation des phases MAX sont nombreux et complexes, et l'ajout ou le défaut d'un élément peut favoriser certaines réactions et donc limiter la formation des phases MAX, par des phénomènes encore difficiles à expliquer. L'ajout d'aluminium (en excès) n'a donc pas été sélectionné pour les essais futurs.

Les paramètres électriques de la synthèse, tels que la puissance et le temps de traitement ont ensuite été ajustés. La Figure 44 présente l'influence de la puissance et du temps de maintien sur la composition finale.



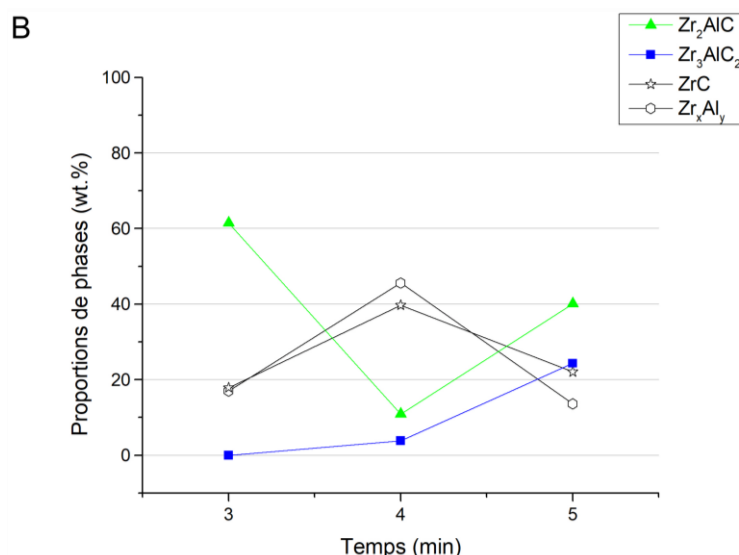


Figure 44 : Influence sur la composition finale A. de la puissance délivrée pour 2 min de chauffage et B. de la durée de traitement pour 15 % de puissance

Une puissance relativement faible, aux alentours de 20 %, est celle qui permet d'obtenir la plus grande proportion (i.e. 8,3 %) de Zr₂AlC. La puissance a donc été diminuée de nouveau, à 15 %, et différents temps de traitement ont été essayés. Un chauffage de 3 min a permis d'obtenir un échantillon contenant 65 wt.% de Zr₂AlC. Pour des temps plus importants, la proportion de Zr₃AlC₂ augmente et la composition se dégrade.

L'étude de la synthèse de Zr₂AlC a ensuite été réalisée à partir de la poudre provenant de Riedel-de-Haën.

III.2.2.2. Utilisation de la poudre de zirconium Riedel-de-Haën

Les paramètres électriques de la synthèse ont donc de nouveau été optimisés avec la poudre de zirconium provenant de Riel-de-Haën. L'influence de l'intensité électrique du générateur a été en premier lieu étudiée. La Figure 45 présente l'évolution de la composition pour différentes puissances (entre 15 % et 40 % de l'intensité de 90 A du générateur) pour des temps de 3 min.



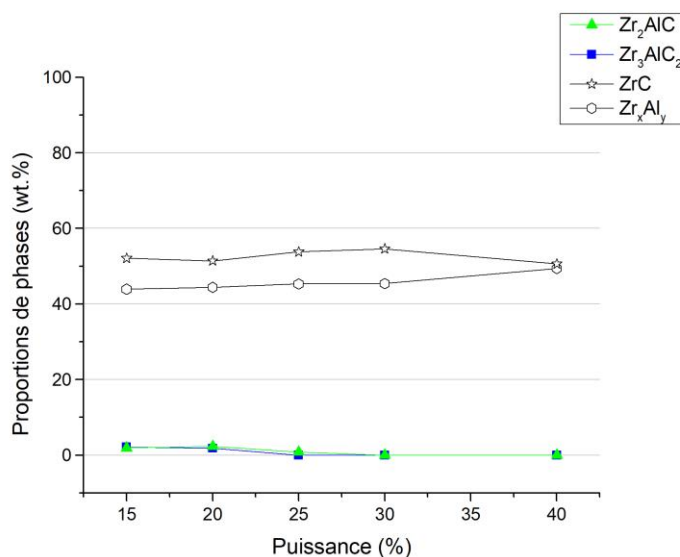


Figure 45 : Évolution de la composition pour différentes puissances délivrées à 90 A pour 3 min

La principale remarque porte sur la faible quantité de phases MAX ayant été synthétisées lors de ces essais, au maximum 2 wt.% de Zr₂AlC et de Zr₃AlC₂. La proportion de phases MAX est si faible qu'il n'est pas pertinent de tirer des conclusions sur les paramètres de synthèse. Ce constat s'est généralisé aux échantillons obtenus avec l'intensité électrique du générateur à 180 A. La composition de l'échantillon obtenu pour un chauffage de 3 min à 15 % est présentée dans le Tableau 15. Zr₂AlC est présent à hauteur de seulement 1 wt.%.

Tableau 15 : Composition de l'échantillon obtenu pour un chauffage à 15 % de 180 A pendant 3 min

Zr ₂ AlC	Zr ₃ AlC ₂	ZrC	Zr _x Al _y
1,4%	-	56,5%	42,0%

Ces échecs semblent venir de la nature de la poudre de zirconium Riedel-de-Haën. Néanmoins celle-ci a été caractérisée et elle possède la même morphologie, granulométrie et teneur en oxygène en surface que la poudre précédente fournie par Cerac. Il n'a pas été possible d'expliquer les différences de comportement observées entre ces deux poudres. Des études supplémentaires, notamment sur sa composition, sont en cours, par DRX et MET.

La synthèse de Zr₂AlC par four à arc a néanmoins pu être réalisée avec la poudre de Zr Cerac, et un échantillon contenant 65 wt.% de Zr₂AlC a été obtenu par cette voie. Le Tableau



16 récapitule les différents paramètres ajustés pour la synthèse de Zr_2AlC par four à arc, avec la poudre Cerac et Riedel-de-Haën, bien que les résultats n'aient pas été concluants avec cette dernière.

Tableau 16 : Récapitulatif des paramètres ajustés et de la proportion en Zr_2AlC lors de la synthèse par four à arc

Poudre initiale	Source de carbone	Stabilisation de la structure par Si	Présence d'Al en excès	Puissance	Temps	Paramètres sélectionnés
Cerac	ZrC Pas de Zr_2AlC	Pas de Si 8 % de Zr_2AlC	Al stœchio. 40 % de Zr_2AlC	20 % (180 A – 2 min) 8 % en Zr_2AlC	3 min (180 A – 15 %) 65 % de Zr_2AlC	Zr:Al:C 2:1:1 180 A 15 % 3 min 65 % en Zr_2AlC
	C élémentaire 8 % de Zr_2AlC	Ajout de Si Peu de Zr_2AlC	Al en excès 20 % de Zr_2AlC	30 % (180 A – 2 min) 6 % en Zr_2AlC	4 min (180 A – 15 %) 11 % de Zr_2AlC	

Poudre initiale	Intensité nominale du générateur	Puissance	Paramètres sélectionnés
Riedel-de-Haën	90 A (15 % – 3 min) 2 % de Zr_2AlC	15 % (90 A – 3 min) 2 % de Zr_2AlC	Zr:Al:C 2:1:1 90 A 20 % 3 min ~2,5 % en Zr_2AlC
	180 A (15 % – 3 min) 1 % de Zr_2AlC	20 % (90 A – 3 min) ~ 2,5 % de Zr_2AlC	

III.2.3. Système Hf-Al-C

La synthèse de la phase MAX Hf_2AlC a été étudiée par la fusion à l'arc. Dans un premier temps, la synthèse a été réalisée avec HfC comme source de carbone. Les poudres ont été mélangées dans le mélange initial à un ratio Hf:Al:HfC de 1:1:1.



III.2.3.1. Ajustements sur le mélange de poudres initial

Pour des synthèses réalisées avec HfC comme source de carbone, les résultats obtenus sont proches de ceux observés dans le système avec le zirconium. Les phases MAX n'ont pas été détectées dans les échantillons synthétisés (Figure 46). La phase HfC représente environ 70 wt.% de l'échantillon et les phases intermétalliques 30 wt.%.

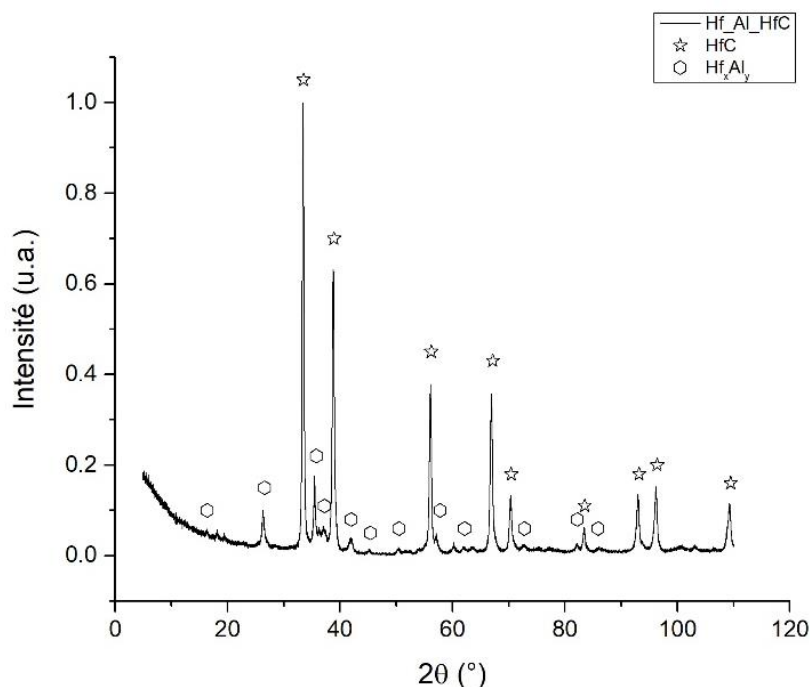


Figure 46 : Diffractogramme typique des échantillons obtenus avec l'utilisation de HfC en tant que source de carbone, pour un traitement à une puissance de 30 % pendant 2x1 min

Comme dans le cas du système à base de zirconium, une poudre de carbone élémentaire (noir de fumée, Prolabo) a été choisie comme source de carbone pour les essais suivants. De nouveau, l'ajout de Si dans le mélange a été testé pour stabiliser les phases MAX (Tableau 17).

Tableau 17 : Composition des échantillons avec et sans ajout de Si pour stabiliser la structure

	Hf₂AlC	Hf₃AlC₂	HfC	Hf_xAl_y
0 wt.%	-	-	61,9%	38,0%
1 wt.%	-	-	67,6%	32,4%

Aucune phase MAX n'est détectée avec l'ajout de 1 wt.% en Si dans le mélange. Il semblerait même que cet ajout se traduise par une augmentation de la proportion en HfC par rapport aux phases aluminures. Le Si n'a donc pas été ajouté aux mélanges initiaux par la suite.

III.2.3.2. Étude des paramètres électriques de la synthèse

Les paramètres électriques de la synthèse ont été par la suite ajustés. Des essais ont été réalisés pour une limite d'intensité du générateur fixée à 90 A et 180 A (Figure 47).

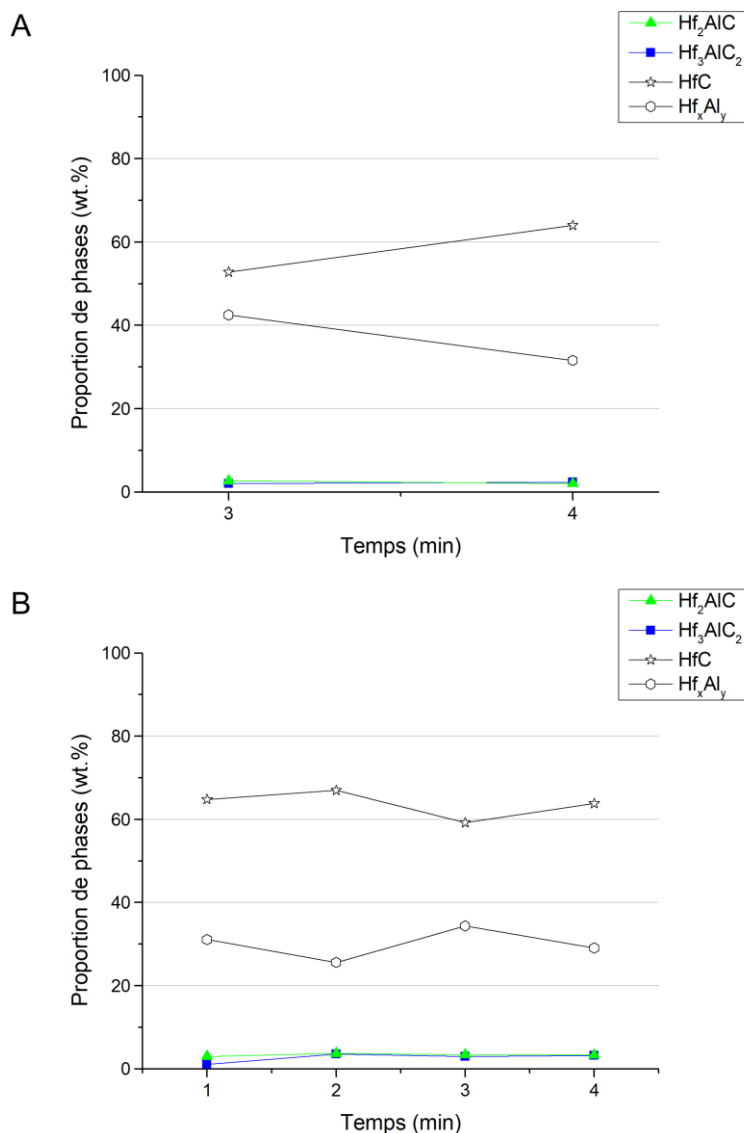


Figure 47 : Évolution de la composition pour un traitement à 15 % avec A. 90 A et B. 180 A

Aucune phase MAX n'a été obtenue pour une intensité à 90 A. Pour 180 A, quelques pourcents de Hf₂AlC et de Hf₃AlC₂ ont été détectés dans les échantillons, pour des valeurs



maximales de 4 wt.% environ. La phase HfC est détectée en majorité avec tous les paramètres testés.

Les paramètres étudiés pour la synthèse de la phase Hf₂AlC par four à arc sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Hf₂AlC par four à arc

Source de carbone	Stabilisation de la structure par Si	Intensité nominale du générateur	Temps	Paramètres sélectionnés
HfC Pas de Hf ₂ AlC	Pas de Si Pas de Hf ₂ AlC	90 A (15 % – 3 min) 3 % de Hf₂AlC	2 min (180 A – 15 %) 4 % de Hf₂AlC	Hf:Al:C 2:1:1 180 A 15 % 2 min 4 % de Hf₂AlC
C élémentaire Pas de Hf ₂ AlC	Ajout de Si Pas de Hf ₂ AlC	180 A (15 % – 3 min) 3 % de Hf₂AlC	3 min (180 A – 15 %) 3 % de Hf₂AlC	

Il semblerait donc que les difficultés rencontrées au four à arc pour synthétiser les phases MAX du système Hf-Al-C viennent de la grande stabilité de la phase carbure binaire HfC. Une importante vaporisation de l'aluminium, visible par sa condensation sur les parois froides du four, est observée lors des traitements thermiques. Il est également possible que celle-ci favorise la formation de cette phase carbure. De plus, comme présenté dans le paragraphe **I.3.1.4**, les phases MAX du système Hf-Al-C ne sont pas aussi stables que celles du système Ti-Al-C ou Zr-Al-C, du fait de plus grandes distorsions de la maille cristallographique [205]. Ces raisons pourraient expliquer les grandes difficultés rencontrées pour les synthétiser en quantité suffisante pour les caractériser.

Les problèmes rencontrés peuvent aussi venir en partie de la technique de synthèse utilisée. Le four à arc présente l'inconvénient de ne pas permettre de connaître avec précision le courant délivré et de rendre difficile l'ajustement fin de la puissance délivrée. Deux autres techniques de synthèse, le frittage réactif et le SPS, ont été sélectionnées dans ces travaux pour pallier ces difficultés. Le frittage réactif est une technique de référence dans la synthèse par voie poudre et ses paramètres (temps et température de traitement) sont facilement ajustables. Le SPS est une technique qui pourrait permettre de profiter des avantages de l'utilisation d'un courant électrique. En effet, celui-ci pourrait améliorer la mobilité des espèces et donc la



composition finale des échantillons. La température et le temps de traitement peuvent, de plus, être précisément définis.

III.3. Synthèse par frittage réactif

Le frittage réactif a été sélectionné comme technique de référence dans ces travaux. En effet, c'est une méthode simple à mettre en œuvre et déjà étudiée dans la bibliographie pour d'autres systèmes. Elle nous permet ici de pouvoir ajuster précisément les températures et temps de synthèse. De plus, les résultats seront ensuite comparés avec ceux obtenus grâce aux méthodes assistées par un courant électrique afin d'étudier l'influence de ce dernier sur la composition finale des échantillons.

III.3.1. Utilisation d'un cycle à deux étapes

Thomas *et al.* [206] ont rapporté dans la littérature la synthèse de la phase Ti_2AlC par réaction auto-propagée d'un mélange de poudres de titane, aluminium et carbone. La Figure 48 montre le chemin de la réaction menant à la formation de la phase Ti_2AlC . Pendant la montée en température, les poudres initiales réagissent pour former les phases intermétalliques. Celles-ci réagissent ensuite à plus haute température pour former la phase MAX, par une réaction qui est exothermique. La chaleur du système est donc entretenue et celui-ci se refroidit suffisamment lentement après le passage de la vague de combustion pour permettre la nucléation et la précipitation de Ti_2AlC .

Wang *et al.* [207] ont étudié la formation de Ti_2AlC à partir d'un mélange de titane, d'aluminium et de carbone. Lors de la montée en température, l'aluminium élémentaire atteint sa température de fusion à $660\text{ }^\circ\text{C}$ (Équation III-6). Entre $600\text{ }^\circ\text{C}$ et $900\text{ }^\circ\text{C}$, les phases intermétalliques Ti_xAl_y se forment puis TiC apparaît à une température d'environ $900\text{ }^\circ\text{C}$ (Équation III-7 et Équation III-8).



Par dissolution de TiC dans la matrice $Ti-Al$, la phase Ti_2AlC nucléée et croît, en se séparant de la phase liquide (Équation III-9).



La Figure 48 présente un schéma du chemin de réaction de la formation de Ti_2AlC , basé sur les observations de ces deux équipes.

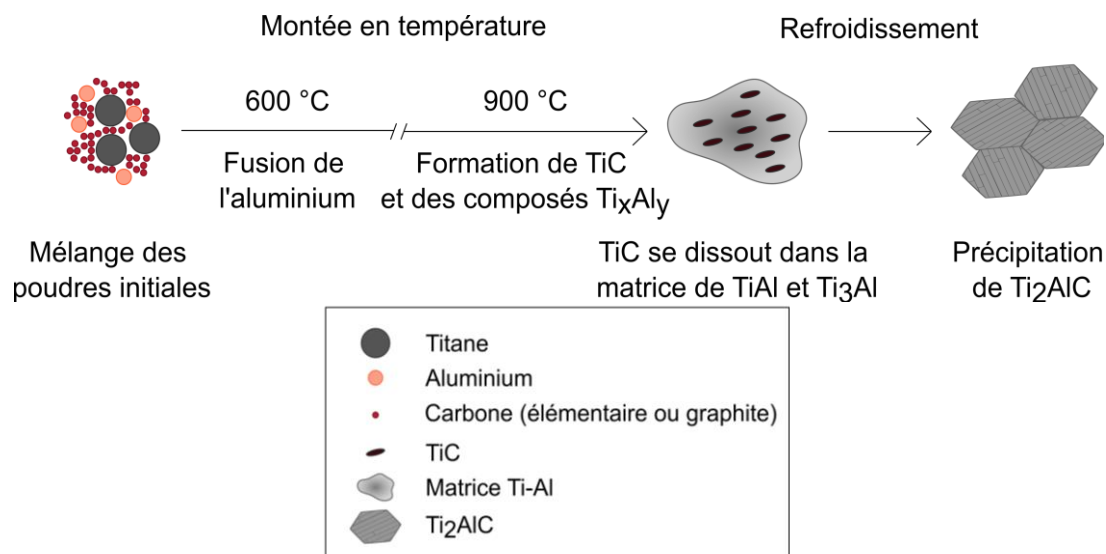


Figure 48 : Chemin réactionnel de la formation de la phase MAX Ti_2AlC , adapté de Thomas *et al.* [206] et de Wang *et al.* [207]

Au regard des similarités entre le titane, le zirconium et l'hafnium, le chemin de réaction présenté ci-dessus semble aussi applicable pour la formation des phases MAX de ces deux autres systèmes. Sur la base de ces informations, il a été choisi de réaliser, dans ces travaux de thèse, un cycle thermique en deux étapes. Un premier palier à relativement basse température permet de former les composés intermétalliques et un second palier à plus haute température pour former la phase MAX d'intérêt (Figure 49).

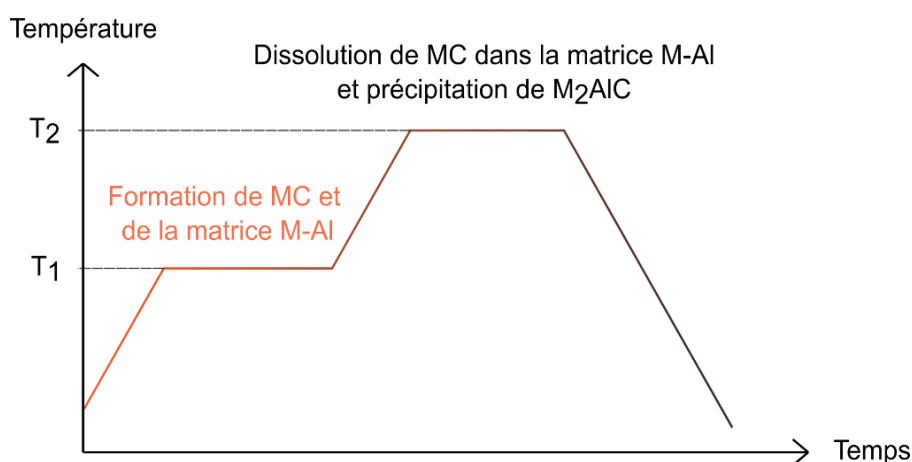


Figure 49 : Schéma de la structure des cycles thermiques réalisés dans ces travaux

Pour la technique du frittage naturel, une température T_1 (palier basse température) de 750 °C a été sélectionnée afin de former les composés TiC et Ti_xAl_y . Une durée de 30 min de palier a semblé suffisante pour faire réagir la majorité des poudres élémentaires avant de monter à de plus hautes températures T_2 .

III.3.2. Système Ti-Al-C

La synthèse d'échantillons contenant une grande proportion de phases MAX requiert un contrôle de plusieurs paramètres : le temps et la température mais aussi la composition du mélange de départ. Pour le système Ti-Al-C, il a été présenté au cours du **Chapitre II** que le mélange de poudre utilisé contenait du titane, de l'aluminium et du carbure de titane en tant que source de carbone. Comme expliqué précédemment, l'aluminium est souvent amené en plus grande proportion dans les mélanges initiaux afin de compenser la perte de cet élément très volatil. La première étape de ces travaux s'est donc basée sur l'estimation de la quantité d'aluminium se vaporisant lors traitement thermique. Cet ajustement a été réalisé avec la technique du SPS mais est présenté ici pour plus de compréhension des résultats obtenus par frittage réactif.

III.3.2.1. Ajustement de la composition du mélange initial

Un essai préliminaire, par SPS, de la synthèse de la phase Ti_2AlC à partir de la poudre commerciale TiAl et TiC a été réalisé afin d'estimer la quantité d'aluminium se vaporisant. Un traitement thermique de 5 min à 1200 °C sous 75 MPa a permis d'obtenir un échantillon contenant 75 wt.% de Ti_2AlC et 25 wt.% de Ti_3AlC_2 . Aucune phase intermétallique Ti_xAl_y ou TiC n'a été détectée, celles-ci ayant vraisemblablement toutes réagi pour former les phases MAX.

En considérant que le taux d'avancement atteint est maximal, la présence de la phase 312 dans l'échantillon pourrait être vue comme la conséquence directe de la vaporisation partielle de l'aluminium pendant l'essai, décalant la composition du mélange vers la formation de la phase la plus pauvre en aluminium (Ti_3AlC_2). Cette perte peut être compensée dans le mélange initial en ajoutant un excès d'aluminium. Il est aussi possible de voir qu'une unité de Ti_3AlC_2 correspond à une unité de Ti_2AlC et une unité de TiC. Donc la présence de la phase 312 traduirait la présence en trop grande quantité de TiC. Dans l'échantillon obtenu après un traitement à 1200 °C pendant 5 min, Ti_3AlC_2 est présent à hauteur de 25 wt.%. Cette proportion correspond à un pourcentage de 18,25 % molaire dans l'échantillon. Il est donc possible d'en déduire que TiC est présent en excès à hauteur de ce même pourcentage. Par une simple règle



de proportionnalité, la quantité de TiC doit donc être réduite de 16 mol.%. Le ratio Ti:Al:TiC devient donc 1:1,18:0,84. Ce ratio de poudre initiale est ensuite utilisé dans le reste de ces travaux.

Pour la synthèse par frittage réactif, le mélange est ensuite placé dans une matrice en graphite pour le traitement thermique. Celui-ci est réalisé sous argon pour éviter une oxydation des poudres en température.

III.3.2.2. Optimisation de la température et du temps de palier

Après un premier palier à 750 °C pendant 30 min (III.3.1), permettant à l'aluminium élémentaire de réagir avec le titane et de former des phases intermétalliques, un deuxième palier à plus haute température est réalisé. La Figure 50 montre l'évolution de la composition des échantillons ayant subi un deuxième palier de 2 heures à des températures comprises entre 1100 °C et 1450 °C. Les échantillons contiennent un mélange des phases Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , TiC et des phases aluminures Ti_xAl_y telles que TiAl, TiAl₂, TiAl₃, Ti₃Al ou Ti₅Al₁₁. La nature de ces phases intermétalliques et leurs proportions ne semblent pas liées aux paramètres de synthèse utilisés. Dans un souci de clarté, leurs proportions ont été sommées et ne seront pas détaillées.

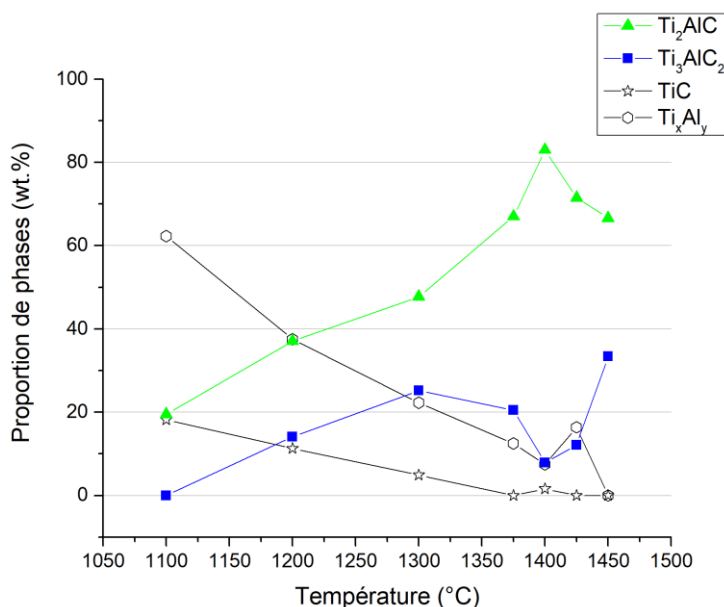


Figure 50 : Influence de la température sur la composition finale pour un palier de 2 heures

Pour des températures comprises entre 1100 et 1400 °C, les proportions des phases intermétalliques Ti_xAl_y et TiC, formées à plus basse température, diminuent. Les proportions



des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 augmentent dans cet intervalle. Ces phases intermétalliques sont donc vraisemblablement consommées pour former les phases MAX. La plus grande proportion de Ti_2AlC est obtenue pour une température de 1400 °C, et représente 83 wt.% de l'échantillon. Pour une température supérieure, la proportion en Ti_2AlC diminue, et celle en Ti_3AlC_2 augmente. Cette tendance peut être expliquée par la décomposition partielle de Ti_2AlC qui apparaît lorsque la température est trop importante. L'aluminium se vaporise, et le déficit en aluminium dans la structure se traduit par un basculement de la stœchiométrie de 211 vers 312. La phase Ti_2AlC peut aussi se décomposer directement en ses intermétalliques binaires, TiC et Ti_xAl_y , ce qui pourrait expliquer la détection d'une plus grande proportion de phases intermétalliques à 1425 °C. Mais celles-ci peuvent ensuite réagir de nouveau pour former des phases MAX. À 1500 °C, seules les deux phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 sont détectées, et les phases intermétalliques ont été consommées. La phase 211 reste majoritaire, représentant 67 wt.% de l'échantillon.

Le Tableau 19 présente les densités apparentes, taux de porosités ouvertes et taux de densification de échantillons obtenus pour un palier de 2 heures à des températures comprises entre 1100 et 1450 °C. La densité théorique est calculée par une loi des mélanges à partir de la composition de l'échantillon, déterminée par affinement Rietveld, et des densités des phases présentes (**Équation III-10**).

$$\rho_{théorique} = \frac{1}{\sum_i \frac{\%mass_i}{\rho_i}} \quad \text{Équation III-10}$$

Tableau 19 : Masses volumiques théoriques et apparentes, taux de porosité ouverte et taux de densification des échantillons obtenus par frittage naturel

Température de palier (°C)	Masse volumique théorique (g·cm ⁻³)	Masse volumique apparente (g·cm ⁻³)	Porosité ouverte (%)	Taux de densification (%)
1100	4,02	2,14	46,7	53,3
1200	4,08	2,15	46,0	52,7
1300	4,04	2,12	46,2	52,4
1375	4,05	2,21	44,4	54,6
1400	4,09	2,28	42,4	55,9
1425	4,01	2,83	28,8	70,5
1450	4,15	3,08	22,9	74,2



Les taux de densification des échantillons obtenus sont compris entre 52 % et 70 % environ. Celui-ci augmente pour une température de palier plus importante, la température favorisant la densification du massif lors de la synthèse. L'application d'une pression pendant la synthèse serait nécessaire pour accentuer ce phénomène et atteindre des densifications plus importantes.

La microstructure caractéristique des phases MAX, avec leurs feuillets, a été caractérisée par MEB (Figure 51).

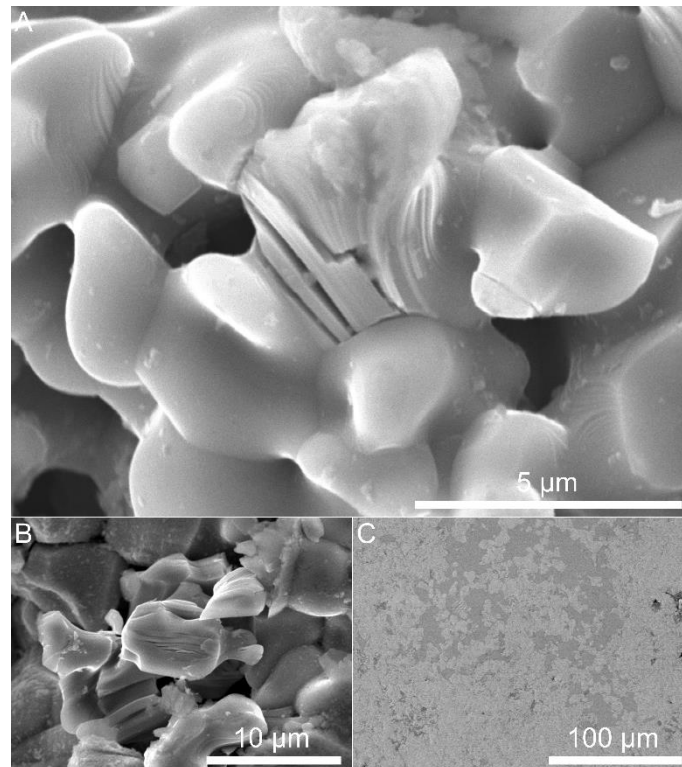


Figure 51 : Microstructure lamellaire d'un grain de phase MAX, A. après un palier de 2 heures à 1375 °C, B. après un palier de 2 heures à 1425 °C et C. contraste de phase visible par électrons rétrodiffusés

Les grains, pour des échantillons ayant subi un second palier de 2 heures à 1375 °C et à 1425 °C, ont des tailles de l'ordre de quelques micromètres (entre 2 et 5 μm). Aucun grossissement granulaire ne semble avoir eu lieu avec l'augmentation de la température. La Figure 51 C) montre le contraste chimique obtenu en mode électrons rétrodiffusés. Le contraste entre les phases MAX est très faible et n'est pas visible sur cette image électronique. La phase plus foncée visible sur l'image correspond à des phases intermétalliques Ti_xAl_y , identifiées par analyse EDS.

La plage de température permettant d'obtenir la plus grande proportion de phases MAX est donc comprise entre 1375 et 1425 °C. Un palier de traitement plus long à ces températures pourrait permettre d'augmenter le taux d'avancement de la réaction. L'influence du temps de traitement sur la composition finale pour les températures de 1375 °C, 1400 °C et 1425 °C a donc été étudiée (Figure 52).

Pour une température de 1375 °C, l'augmentation du temps de palier à 3 h permet de faire croître la proportion de la phase Ti_2AlC de 67 wt.% à 78 wt.%. La proportion en phases intermétalliques diminue, ce qui signifie vraisemblablement qu'un taux d'avancement plus élevé a été atteint. Pour un temps de palier de 4 h, la proportion en Ti_2AlC redescend à 73 wt.%. Celle en Ti_3AlC_2 n'augmente pas mais elle passe de 5 wt.% à 18 wt.% pour Ti_xAl_y . Il est probable qu'une durée de 4 heures soit trop longue et entraîne une décomposition de la phase 211 vers les phases intermétalliques.

Pour des températures de 1400 °C et de 1425 °C, l'augmentation du temps de palier a entraîné une diminution de la proportion en phase Ti_2AlC et une augmentation de la proportion en Ti_3AlC_2 et/ou en Ti_xAl_y . Cette diminution n'est notable que pour un temps de palier de 4 heures pour la température de 1400 °C mais apparaît dès 3 h de maintien à la température de 1425 °C. Celle-ci est d'ailleurs drastique, avec la proportion en 211 basculant totalement vers la stœchiométrie 312. Il semblerait donc qu'une température trop importante entraîne plutôt le basculement vers la phase Ti_3AlC_2 alors qu'un temps trop long se traduit par une décomposition de Ti_2AlC (ou de Ti_3AlC_2) et donc une augmentation de la proportion de phases intermétalliques TiC et Ti_xAl_y .

Le temps de traitement semble avoir moins d'influence que la température sur la composition finale. Une variation de 25 °C sur la température de palier dans la zone 1375 °C-1425 °C entraîne en effet une fluctuation d'environ 10 wt.% de la proportion de Ti_2AlC . Sur le même intervalle de température, la composition a relativement peu varié avec la durée du temps de traitement.



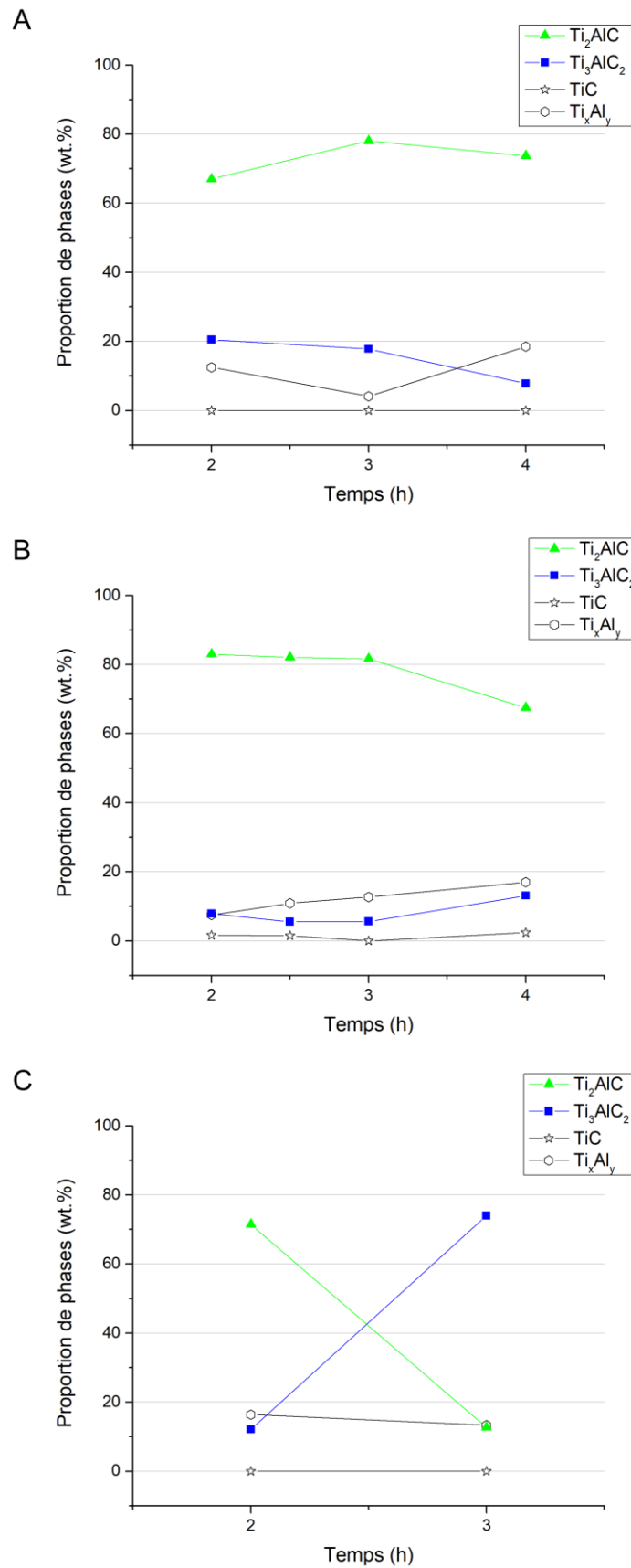


Figure 52 : Évolution de la composition pour différent temps de palier à des températures de A. 1375 °C, B. 1400 °C et C. 1425 °C



La Figure 53 montre la surface des grains de phases MAX de l'échantillon ayant subi un palier de 3 h à 1400 °C.

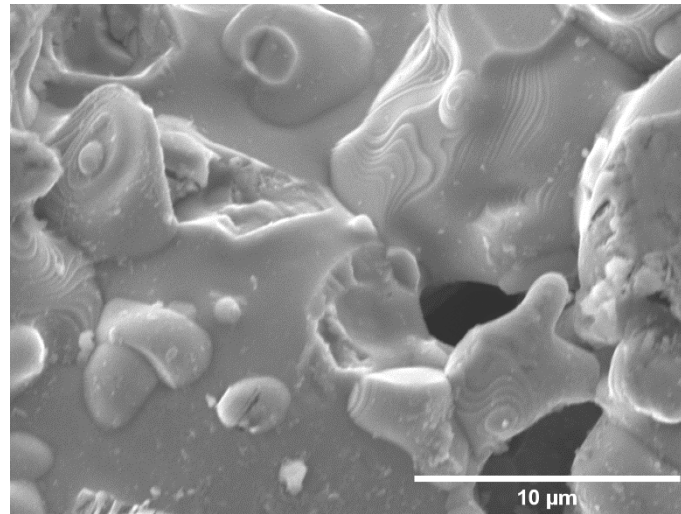


Figure 53 : Micrographie de la surface des grains pour un palier de 3 h à 1400 °C

On distingue très clairement la présence de « marches » en surface, venant probablement de la formation de la phase MAX, qui passe par une étape de nucléation suivie de la croissance granulaire. Ce phénomène a pu être observé dans d'autres échantillons.

La composition finale des échantillons a été étudiée en fonction de la température et du temps de palier. La phase Ti_2AlC a été détectée en plus grande proportion pour des paliers à 1375 °C – 3 h et à 1400 °C – 2 h, avec une proportion d'environ 80 wt.%. Le reste de l'échantillon correspond à la phase MAX 312 ou aux phases intermétalliques TiC et Ti_xAl_y . L'apparition de ces phases est en partie liée à la vaporisation de l'aluminium du système, décalant la composition du mélange initial. Outre les caractéristiques du cycle thermique, la composition du mélange initial peut aussi être ajustée.

III.3.2.3. Optimisation de la composition du mélange initial

L'optimisation de la composition du mélange initial se concentre ici sur la détermination de la meilleure proportion en poudre élémentaire d'aluminium. En effet, pour compenser la vaporisation de cet élément lors de la synthèse, celui-ci est usuellement ajouté en plus grande quantité dans le mélange initial. Les essais présentés jusqu'ici ont donc été réalisés avec un ratio $Ti:Al:TiC$ de 1:1,18:0,84, soit un excès en aluminium dans le système. Deux autres compositions de mélange initial ont été étudiées, avec une fraction atomique en aluminium inférieure et égale à la stœchiométrie. Les ratios $Ti:Al:TiC$ étudiées sont 1:0,9:0,84 et 1:1:0,84.



La Figure 54 présente l'évolution de la composition des échantillons en fonction de cette stoechiométrie en aluminium dans le mélange initial.

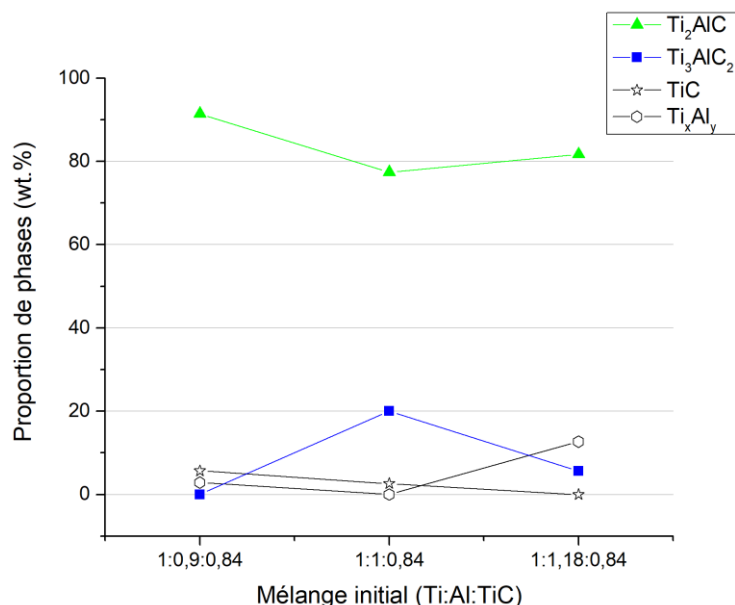


Figure 54 : Influence du mélange initial sur la composition pour un palier à 1400 °C pendant 3 heures

Les résultats obtenus ont montré que pour les ratios 1:1:0,84 et 1:1,18:0,84, peu de différence est observée sur la composition finale, la quantité de Ti₂AlC ne variant que de quelques pourcents massiques. La proportion de Ti₃AlC₂ est cependant nettement plus importante dans le cas d'une quantité d'aluminium apportée moins importante. Ce phénomène pourrait être dû au décalage dans le mélange initial vers la stoechiométrie de la phase Ti₃AlC₂. La proportion de Ti₂AlC augmente plus nettement pour un ratio Ti:Al:TiC de 1:0,9:0,84, pour atteindre 91 wt.%. Cette tendance est difficile à expliquer. En effet, elle n'a pas été observée à notre connaissance dans la littérature, où un excès en aluminium est généralement employé et rapporté comme étant positif pour la synthèse de la phase Ti₂AlC. Il est néanmoins possible que le déficit en TiC dans le mélange initial soit trop important et qu'une plus faible quantité d'aluminium permette de ramener ces proportions vers des proportions stoechiométriques.

Le ratio de poudres initial 1:0,9:0,84 a été choisi et l'ajustement de la température avec ce nouveau ratio a été réalisé. La Figure 55 présente l'évolution de la composition de l'échantillon pour un palier de 3 h à différentes températures entre 1375 °C et 1425 °C.

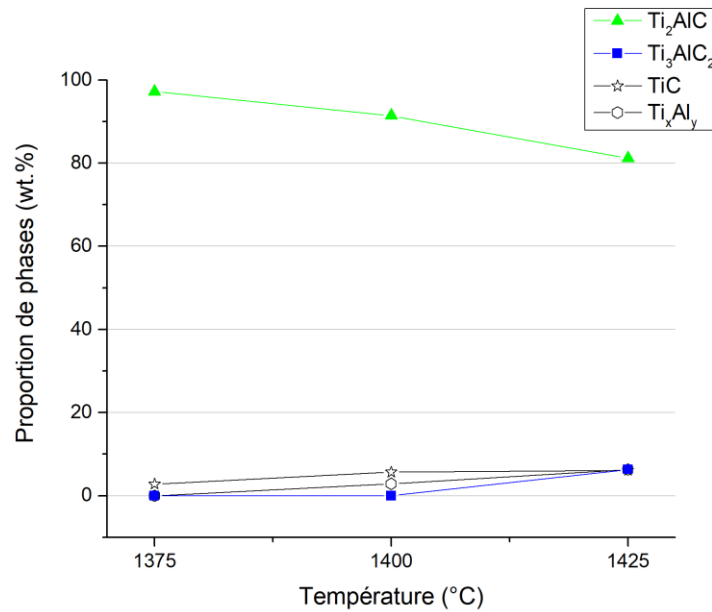


Figure 55 : Ajustement de la température de palier pour une durée de 3 heures et pour le mélange initial 1:0,9:0,84

Une diminution de la proportion en Ti_2AlC est observée avec l'augmentation de la température. Pour une température de 1375 °C, la proportion en Ti_2AlC est maximale et correspond à 97 wt.%. Les 3 wt.% restants correspondent à la phase carbure TiC .

La structure caractéristique des phases MAX est visible par microscopie électronique sur tout l'échantillon, et aucun grain possédant la morphologie caractéristique des grains de TiC n'a été observé (Figure 56). Les feuillets observés sur cet échantillon sont de l'ordre de 80 à 120 nm.

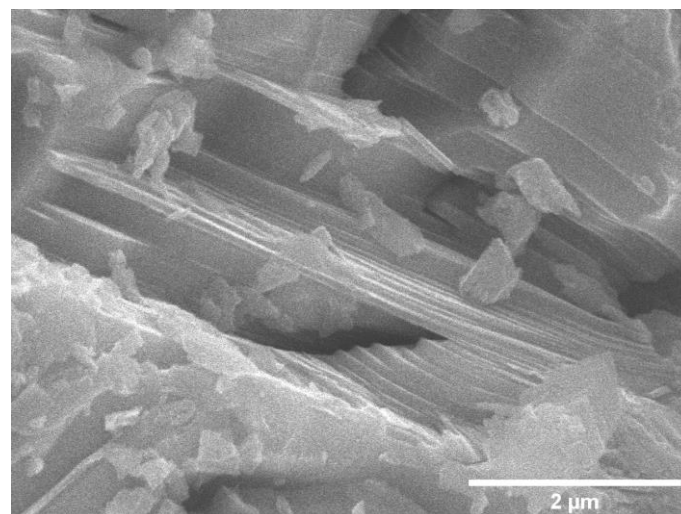


Figure 56 : Microstructure de l'échantillon contenant 97 wt.% de Ti_2AlC , après un palier de 3 h à 1375 °C

Le frittage naturel a donc permis, par optimisation des paramètres de traitement, d'obtenir des échantillons contenant 97 wt.% de Ti_2AlC , avec TiC comme seule phase secondaire (Tableau 20).

Tableau 20 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Ti_2AlC par frittage naturel

Mélange de départ	Température	Temps de palier	Optimisation mélange de départ	Température	Paramètres sélectionnés
Ti:Al:TiC 1:1,18:0,84	1375 °C (2 h) 67 % de Ti_2AlC	2 h (1400 °C) 83 % de Ti_2AlC	Ti:Al:TiC 1:0,9:0,84 (1400 °C – 3 h) 91 % de Ti_2AlC	1375 °C (1:0,9:0,84 – 3 h) 97 % de Ti_2AlC	Ti:Al:TiC 1:0,9:0,84 1375 °C 3 h 97 % de Ti_2AlC
	1400 °C (2 h) 83 % de Ti_2AlC	3 h (1400 °C) 82 % de Ti_2AlC	Ti:Al:TiC 1:1,18:0,84 (1400 °C – 3 h) 82 % de Ti_2AlC	1400 °C (1:0,9:0,84 – 3 h) 91 % de Ti_2AlC	

III.3.3. Système Zr-Al-C

Dans le système Zr-Al-C, le mélange initial est composé des poudres de zirconium, aluminium et carbone mélangées dans un ratio atomique Zr:Al:C égal à 2:1:1. Dans ce ratio de départ, l'aluminium n'a pas été apporté en excès et la proportion de carbone n'a pas été ajustée comme cela a été le cas pour le système avec le titane. Sachant que la vaporisation partielle de l'aluminium durant le traitement thermique est un problème récurrent, il a été décidé de tester l'ajout en excès d'aluminium dans le mélange de départ (ratio 2:1,2:1). L'ajout de carbone en excès a aussi été testé, avec un ratio 2:1:1,1, car l'ajout de carbone en excès avait déjà été montré comme intéressant dans la littérature [208]. La Figure 57 présente l'évolution de la composition finale du matériau en fonction du ratio des poudres initiales.

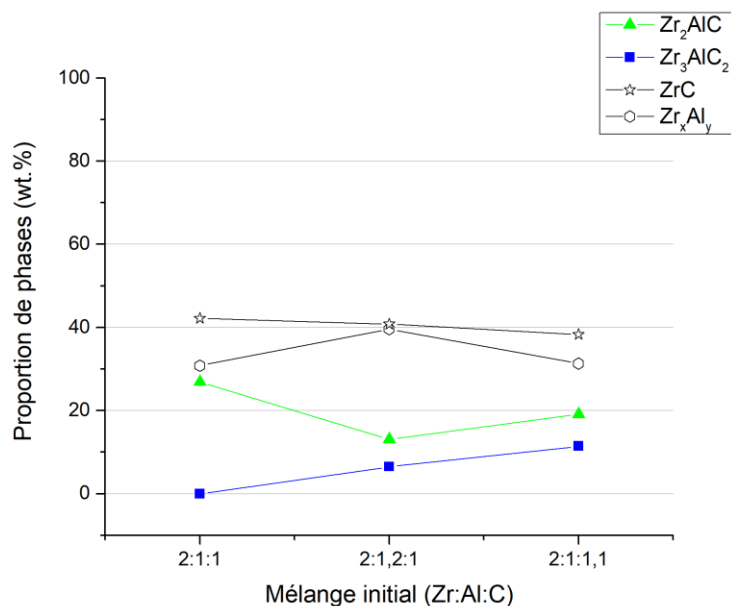


Figure 57 : Évolution de la composition en fonction du mélange initial pour un palier de 5 heures à 1500 °C

On observe que, pour l'ajout d'un excès d'aluminium par rapport au mélange stœchiométrique, la proportion de phases Zr_xAl_y dans le mélange a augmenté, probablement car leur formation a été favorisée par la plus grande quantité d'aluminium disponible dans le système. Cet excès mène aussi à une diminution de la quantité de Zr_2AlC (de 26 wt.% à 13 wt.%) et à une augmentation de la quantité de Zr_3AlC_2 (de 0 à 7 wt.%). Pour un mélange avec un excès de carbone, le taux des phases MAX 211 et 312 est plus important que dans le cas de l'excès en aluminium. Néanmoins ce cas de figure semble favoriser la formation de la phase Zr_3AlC_2 et non Zr_2AlC .

Ces observations rejoignent celles de Lapauw *et al.* qui ont aussi remarqué que, contrairement à ce qui été observé avec le titane, les mélanges initiaux pauvres en aluminium et riches en carbone avaient tendance à favoriser la formation des phases MAX Zr_2AlC et Zr_3AlC_2 [204,208]. De plus, les résultats XPS (spectrométrie photoélectronique X) ont montré un bon accord entre le ratio des éléments dans le matériau réel et la théorie, et la stœchiométrie en carbone a été trouvée proche de 1 par diffraction des neutrons sur poudre. Ils avancent que le mélange de départ, par la quantité en aluminium et carbone, peut venir influencer le chemin de réaction et surtout la quantité de phases intermétalliques Zr_xAl_y et ZrC formées. De la nature et de la proportion de ces phases intermétalliques dépend ensuite le taux d'avancement de la réaction de synthèse des deux phases MAX.



L'excès en carbone ne semble néanmoins pas bénéfique pour la formation de la phase MAX par rapport à un ratio stœchiométrique des poudres de départ. Le ratio Zr:Al:C égal à 2:1:1 a donc été sélectionné pour la suite des expérimentations.

Les échantillons ont subi des paliers à différentes températures, pour une durée de 2 h, afin d'étudier l'influence de la température de synthèse (Figure 58).

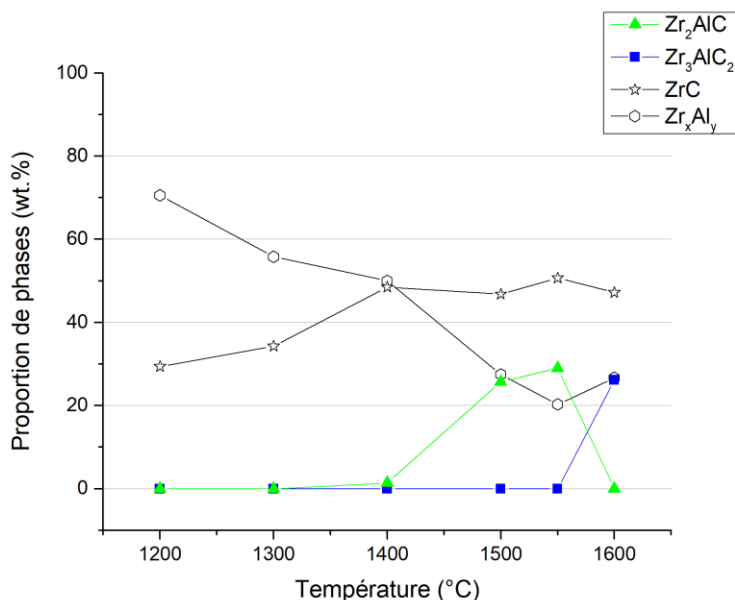


Figure 58 : Évolution de la composition en fonction de la température pour un palier de 2 heures

Pour des températures inférieures à 1400 °C, aucune phase MAX n'est détectée par analyse DRX. Une diminution de la proportion en phase Zr_xAl_y avec la température est observée dans cet intervalle, ce qui pourrait venir de la perte d'une partie de l'aluminium par vaporisation. Pour un palier à 1500 °C, Zr₂AlC est détecté à hauteur de 26 wt.% et sa proportion augmente à 29 wt.% pour une température de palier de 1550 °C. La phase Zr₃AlC₂ n'apparaît qu'à partir de 1600 °C avec une proportion de 26 wt.%. Un basculement complet de la stœchiométrie est observé entre 1550 et 1600 °C, de la phase 211 vers la phase 312.

Pour les deux températures de 1500 et 1550 °C, l'influence du temps de palier a été testée (Figure 59).



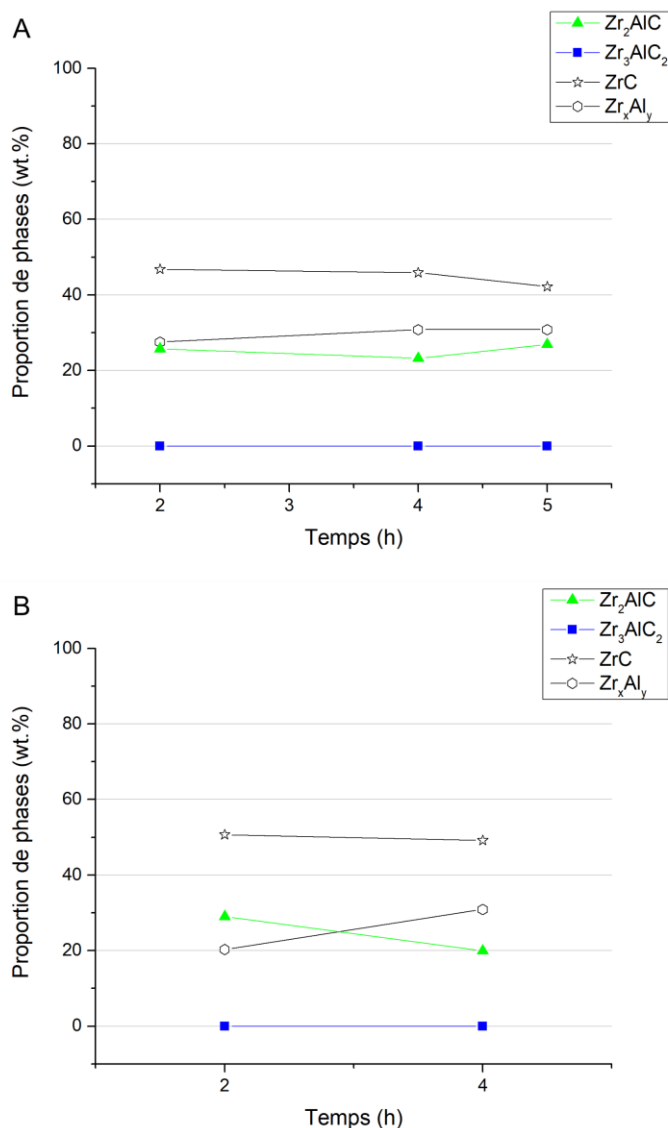


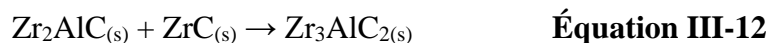
Figure 59 : Évolution de la composition en fonction du temps de palier pour une température de A. 1500 °C et B. 1550 °C

Celle-ci semble plutôt limitée pour les deux températures. Pour un palier à 1500 °C, une augmentation de 2 à 5 h ne se traduit que par l'augmentation de quelques pourcents de la proportion en Zr₂AlC. Pour un palier à 1550 °C, l'augmentation du temps de palier a entraîné une dégradation de la composition, avec l'augmentation de la quantité de phases Zr_xAl_y. Cette tendance peut être expliquée par la décomposition partielle de la phase MAX Zr₃AlC₂ en intermétalliques binaires ZrC et Zr_xAl_y [204]. Celle-ci se déroule selon l'Équation III-11 :



La stœchiométrie de ZrC_x est une stœchiométrie théorique calculée pour tenir en compte de la conservation de la matière lors de la réaction.

La phase 312 n'est pas détectée dans cet échantillon mais elle peut être formée transitoirement par la réaction de la phase 211 avec la phase carbure ZrC (Équation III-12) [204] :



La présence de cette réaction entraîne la diminution de la fraction de phase MAX 211, comme observé ici. La décomposition des phases MAX est donc présente pour des temps de traitement longs.

Pour la technique de frittage naturel, les échantillons contenant la plus grande proportion en Zr_2AlC se sont limités à environ 30 wt.%. Ces résultats ont été obtenus pour un traitement à 1500 °C pendant 5 h ou 1550 °C pendant 2 h (Tableau 21).

Tableau 21 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Zr_2AlC par frittage naturel

Mélange de départ	Présence d'Al en excès	Présence de C en excès	Température	Temps	Paramètres sélectionnés
Zr:Al:C 2:1:1	Al stœchio. (1500 °C - 5 h)	C stœchio. (1500 °C - 5 h)	1500 °C (2:1:1 – 2 h)	2 h (1550 °C)	Zr:Al:C 2:1:1 1550 °C
	26 % de Zr_2AlC	26 % de Zr_2AlC	26 % de Zr_2AlC	29 % de Zr_2AlC	
	Al en excès (1500 °C - 5 h)	C en excès (1500 °C - 5 h)	1550 °C (2:1:1 – 2 h)	4 h (1550 °C)	2 h 29 % de Zr_2AlC
	13 % de Zr_2AlC	19 % de Zr_2AlC	29 % de Zr_2AlC	20 % de Zr_2AlC	

III.3.4. Système Hf-Al-C

Dans le système Hf-Al-C, un mélange des poudres élémentaires d'hafnium, d'aluminium et de carbone, avec un ratio 2:1:1, comme pour le système avec le zirconium, est utilisé. L'influence de la température de traitement a été étudiée pour des températures comprises entre 1200 et 1500 °C (Figure 60).



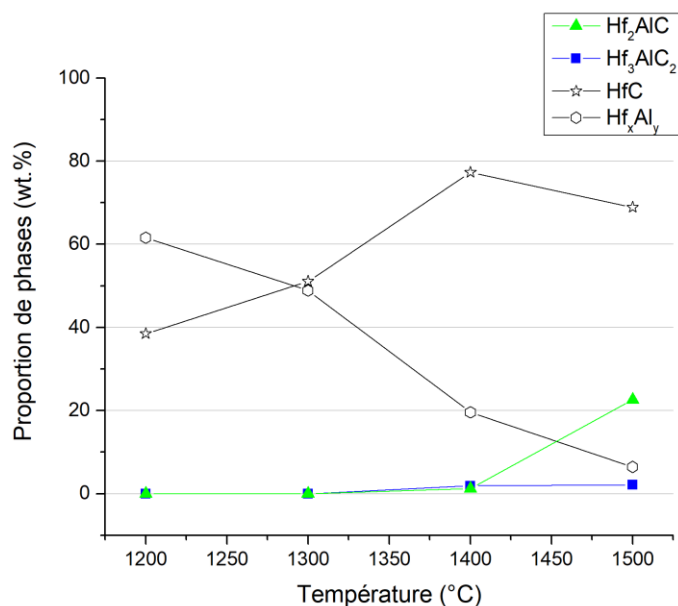


Figure 60 : Évolution de la composition pour des paliers de 2 heures à différentes températures

Aucune phase MAX n'est observée à des températures inférieures à 1400 °C. À cette température, les deux phases MAX Hf₂AlC et Hf₃AlC₂ apparaissent à hauteur de 2 wt.% environ. Pour un palier de 2 h à 1500 °C, Hf₂AlC représente 22 wt.% de l'échantillon. La phase 312 est aussi détectée avec une très faible proportion (2 wt.%). La phase majoritaire au sein de l'échantillon correspond à la phase carbure HfC. Cette phase carbure étant très stable, il semblerait que seule une faible proportion réagit avec les intermétalliques Hf_xAl_y pour former les phases MAX, limitant ainsi leur proportion finale dans les échantillons.

Bien que d'autres axes d'optimisation des paramètres de synthèse pour l'obtention de la phase Hf₂AlC n'aient pas été étudiés, notamment l'optimisation de la durée de traitement ou du ratio des poudres initiales, il semblerait que la présence de la phase carbure HfC très stable limite fortement la possibilité de synthétiser des phases MAX en grande quantité dans ce système.

L'utilisation de la méthode du frittage naturel semble donc ici rencontrer ses limites. Les phases MAX de type 211 et 312 ont été synthétisées dans les trois systèmes (Ti, Zr et Hf) à hauteur de 97 wt.% de Ti₂AlC, 29 wt.% de Zr₂AlC et 22 wt.% de Hf₂AlC. Les phases MAX des atomes métalliques plus volumineux (Zr et Hf) ont donc été obtenues en moins grande quantité. Cette tendance est à relier à la stabilité des phases MAX qui diminue du fait des distorsions qui apparaissent dans la structure, comme explicité en **Chapitre I**. De plus, les carbures binaires de ces systèmes sont très stables thermodynamiquement et possèdent un

caractère réfractaire marqué, rendant leur réaction avec d'autres composés difficile. Une solution, qui avait été avancée, serait de réaliser des substitutions sur les sites M ou A pour limiter ces effets. Néanmoins, dans ces travaux, le but est de synthétiser des phases sans substitution. Une autre approche doit donc ici permettre d'améliorer la composition des échantillons, notamment pour les systèmes à base Zr et Hf.

III.4. Synthèse assistée par SPS

Une autre méthode de synthèse, basée sur l'utilisation d'un courant électrique, a donc été sélectionnée pour réaliser la synthèse de ces phases. En effet, le courant électrique pourrait permettre d'augmenter la mobilité des espèces et donc d'améliorer la composition finale des échantillons. La voie du frittage SPS a donc été étudiée dans ces travaux de thèse.

III.4.1. Système Ti-Al-C

Comme présenté en **III.3.2.1**, afin de compenser la perte de l'aluminium par vaporisation, les poudres de Ti, Al et TiC sont mélangées avec un rapport 1:1,18:0,84. De plus, pour favoriser la formation de phases MAX, plusieurs paramètres tels que le temps, la température et la pression lors du traitement thermique sont à ajuster.

D'autres équipes ont déjà rapporté dans la littérature la synthèse de Ti_2AlC par SPS [111,207]. Elles ont, à notre connaissance, toutes réalisé un palier unique à haute température. Il n'est donc pas certain que toutes les poudres élémentaires aient réagi avant la montée en température, ce qui pourrait augmenter la vaporisation de l'aluminium. Dans le reste de ces travaux, le cycle thermique a été réalisé en deux étapes pour s'assurer de la formation des phases intermétalliques avant la montée à plus haute température, comme expliqué en **III.3.1**.

III.4.1.1. Détermination de la durée des paliers pour un cycle sous pression

Par SPS, la température du premier palier a été limitée à 600 °C. En effet, la fusion de l'aluminium se produit à une température de 660 °C, et cela a été nécessaire pour éviter la formation d'une phase liquide dans la matrice, qui pourrait s'en échapper lors d'essais sous pression.

Le premier essai a donc consisté à déterminer un temps adéquat pour permettre la réaction complète de la phase élémentaire aluminium. Les essais ont donc été réalisés sur un mélange de poudre Ti:Al dans un ratio 1:1,18. Deux temps de maintien ont été testés : 5 min et 15 min (Figure 61). Une pression de 50 MPa a été appliquée sur la matrice durant l'essai.



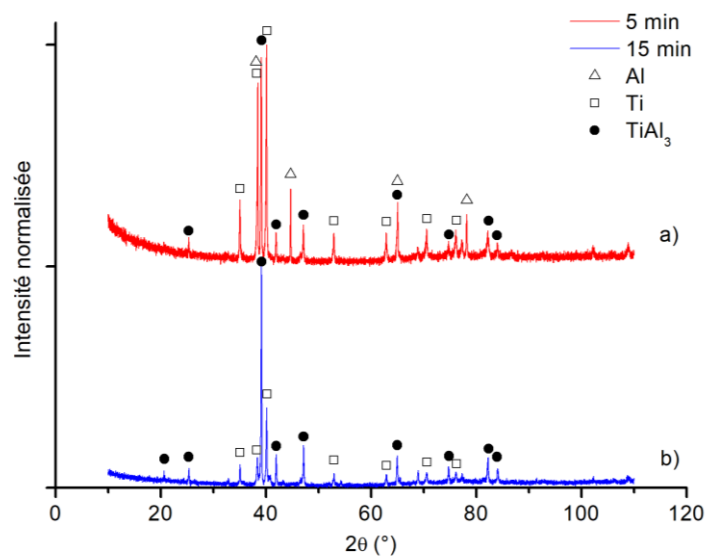


Figure 61 : Diffractogramme pour un palier de 5 min et de 15 min à 600 °C

Pour une durée de 5 min, les phases Ti, Al et TiAl_3 sont détectées. L'aluminium élémentaire est donc encore présent dans l'échantillon. Il disparaît pour une durée de 15 min. Dans ce cas, seules les phases Ti et TiAl_3 sont détectées. La présence de titane élémentaire ne pose pas de problèmes car celui-ci ne formera pas de phase liquide et ne se vaporise pas autant que l'aluminium. Un temps de palier de 15 min a donc été sélectionné, à une température de 600 °C. Cette durée a été par la suite ajustée pour les systèmes à base de zirconium et d'hafnium.

Après un premier palier de 15 min à 600 °C sous 50 MPa, qui a permis de former la phase intermétallique TiAl_3 , un deuxième palier est nécessaire à plus haute température pour former les phases MAX. Lors de cette montée en température, la phase carbure TiC sera formée, aux alentours de 900 °C environ.

La bibliographie disponible sur le sujet a permis de restreindre la plage de température menant à la synthèse de la phase MAX Ti_2AlC . Zhou *et al.* [209] et Jeong *et al.* [111] ont en effet obtenu cette phase à la température de 1100 °C, pour des paliers de respectivement 8 et 10 min. Wang *et al.* [207] ont quant à eux réalisé un palier à 1200 °C pendant 8 min. A partir de ces observations, la température de 1200 °C a été choisie, et des temps de palier de 5 et 10 min ont été réalisés (Figure 62). La pression a été augmentée à 75 MPa au moment du deuxième palier. Le mélange de poudre utilisé correspond au ratio déterminé précédemment avec Ti:Al:TiC égal à 1:1,18:0,84.

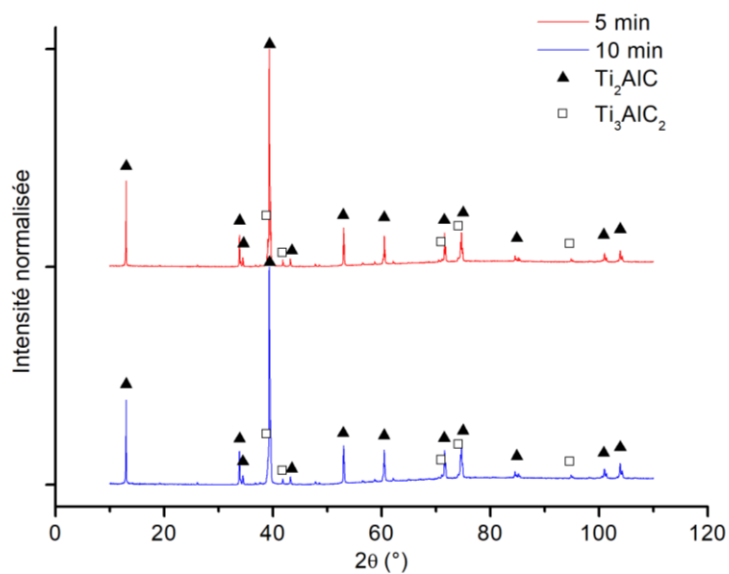


Figure 62 : Diffractogrammes après un premier palier à 600 °C – 15 min et un deuxième palier à 1200 °C pendant 5 min et 10 min

Les deux échantillons obtenus contiennent les deux phases MAX du système : Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 . Aucune phase intermétallique n'a été détectée dans ces échantillons. Cette observation montre que le taux d'avancement de la réaction de formation des phases MAX a été maximisé, car aucune phase intermétallique créée transitoirement n'est encore présente. La composition des échantillons est présentée dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Composition des échantillons obtenus après un premier palier à 600 °C – 15 min et un deuxième palier à 1200 °C pendant 5 min et 10 min

	Ti_2AlC	Ti_3AlC_2
5 min	84 wt. %	16 wt. %
10 min	88 wt. %	12 wt. %

Pour un palier de 5 min, l'échantillon contient 84 wt.% de Ti_2AlC et 16 wt.% de Ti_3AlC_2 . En doublant le temps de palier, la proportion en Ti_2AlC augmente pour atteindre 88 wt.%. Une durée de maintien plus longue pourrait donc permettre d'améliorer la composition mais risquerait d'exacerber le phénomène de vaporisation de l'aluminium.

En comparant avec l'essai réalisé dans le paragraphe III.3.2.1, qui contenait 25 wt.% de Ti_3AlC_2 , l'ajustement de la quantité de TiC dans le mélange initial a permis d'améliorer la

composition finale de ces deux échantillons. La formation de Ti_3AlC_2 n'a pas été évitée, mais il faut noter que dans ce cas, le cycle thermique contient deux paliers et est donc nécessairement plus long. La vaporisation de l'aluminium a vraisemblablement été plus importante que dans le cas précédent et n'a ainsi pas été complètement compensée. La quantité de TiC dans le mélange initial devrait donc être réduite de nouveau pour un palier plus long afin de préserver la phase Ti_2AlC .

Les deux échantillons obtenus par ce cycle sous pression sont densifiés à plus de 98 %, valeurs déterminées à partir des mesures de masse volumique par poussée d'Archimède. Les taux de porosité ouverte sont inférieurs à 0,5 % (Tableau 23).

Tableau 23 : Masse volumique apparente et taux de densification des échantillons obtenus par SPS sous pression

	Masse volumique théorique ($g \cdot cm^{-3}$)	Masse volumique apparente ($g \cdot cm^{-3}$)	Porosité ouverte (%)	Taux de densification (%)
5 min	4,13	4,07	0,4	98,6
10 min	4,13	4,07	0,1	98,6

La synthèse par SPS a donc permis d'obtenir des échantillons denses et contenant plus de 80 wt.% de Ti_2AlC , sans phases secondaires intermétalliques. Ces résultats ont néanmoins soulevé une question primordiale dans ces travaux. Sachant que les phases MAX sont des composés fortement anisotropes (leur rapport c/a est majoritairement supérieur à 4), **l'application d'une pression est-elle bénéfique à leur formation ?** De plus, dans ces travaux, l'obtention d'échantillons contenant la plus grande proportion possible de phases MAX est l'axe principal. La qualité de la composition est donc préférée à la densification de échantillons obtenus. Il a été décidé d'étudier l'impact de la pression sur la quantité de phase MAX obtenue.

III.4.1.2. Influence de la pression

- Influence de l'application de pression pendant le cycle :

Afin d'évaluer l'impact de l'application d'une pression pendant le cycle thermique, des essais sans pression ont été réalisés. Pour ce faire, le piston supérieur de la matrice a été retiré et l'entrée de la matrice a été recouverte d'un Papyex® fin, pour que l'aluminium vaporisé ne

se condense pas directement sur le spacer supérieur en graphite. Une pression de quelques newtons est appliquée pour maintenir le contact avec la matrice, et donc le passage du courant, durant toute la durée de l'essai.

Pour un second palier à 1200 °C pendant 10 min sans pression appliquée, la proportion de Ti_2AlC dans l'échantillon chute drastiquement passant de 88 wt.% à 2 wt.% (Figure 63). La quantité de Ti_3AlC_2 augmente dans le même temps pour atteindre 93 wt.%. Le reste de l'échantillon correspond à des phases intermétalliques Ti_xAl_y .

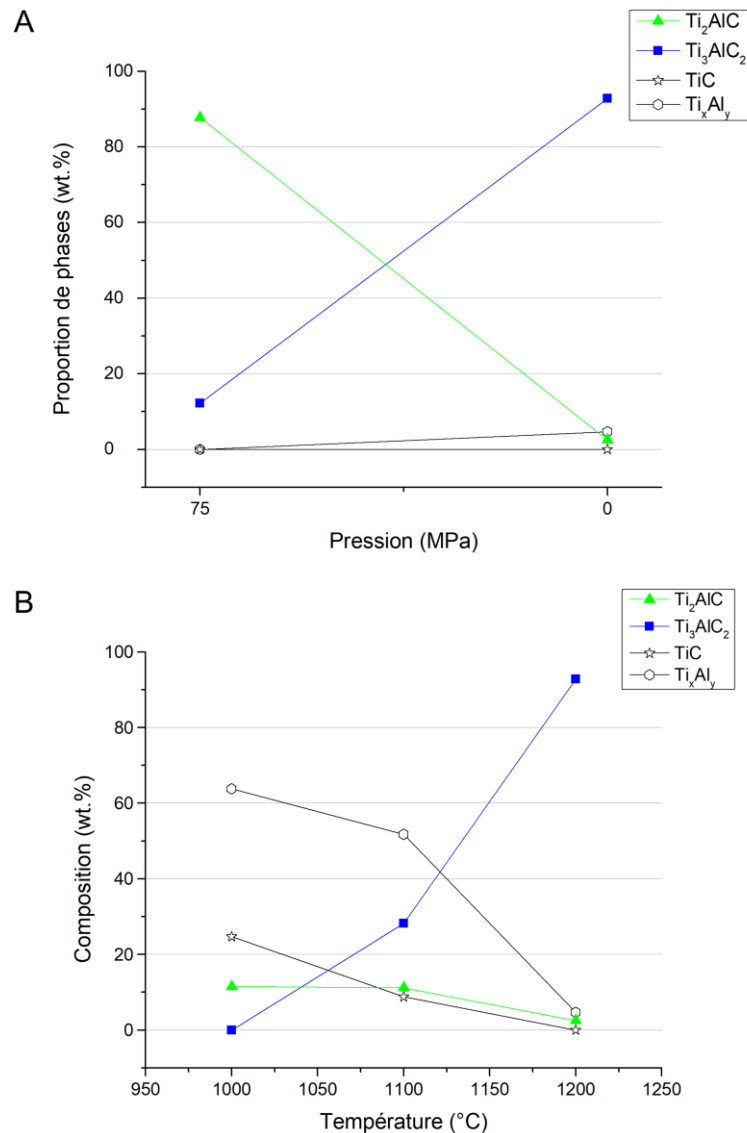


Figure 63 : Évolution de la composition de l'échantillon A. pour 10 min de palier à 1200 °C sous une pression de 75 MPa et sans pression et B. pour 10 min de palier à différentes températures sans pression appliquée

Ces phases peuvent avoir deux origines : soit elles n'ont pas réagi, soit elles viennent de la décomposition des phases MAX. Plusieurs températures de palier ont été testées pour une durée de 10 min et toujours sans pression appliquée. La diminution de la température jusqu'à 1000 °C a permis de diminuer la formation de la phase Ti_3AlC_2 . La proportion de la phase Ti_2AlC a un peu augmenté dans le même intervalle mais beaucoup plus de phases intermétalliques Ti_xAl_y et TiC sont détectées en fin d'essai. Ce résultat signifie que l'avancement de la réaction n'a pas été aussi important pour des températures plus faibles.

Il semblerait donc que le fait de ne pas appliquer de pression à l'échantillon au cours de l'essai ne soit pas bénéfique. En effet, la formation de la phase Ti_3AlC_2 semble être décalée vers les plus basses températures, réduisant le domaine d'existence de la phase Ti_2AlC . En diminuant la température de synthèse pour limiter le basculement de la phase 211 vers la phase 312, des taux d'avancement importants sont plus difficiles à atteindre, limitant la quantité de Ti_2AlC ayant été détectée dans les échantillons.

Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait que, avec l'application de la pression sur l'échantillon, la vaporisation de l'aluminium est limitée, car la pression de vapeur d'équilibre est atteinte rapidement dans le faible espace disponible entre la matrice, les pistons, et les grains eux-mêmes. Lors de la synthèse sans pression, comme le piston supérieur est retiré, le volume disponible est bien plus important et la pression de vapeur d'équilibre n'est pas atteinte, menant à une vaporisation continue de l'aluminium dans l'enceinte. La phase Ti_2AlC a donc plus tendance à se décomposer au profit de son homologue plus pauvre en aluminium, Ti_3AlC_2 .

Il a donc été montré ici que ne pas appliquer de pression lors du cycle ne permettait pas d'augmenter la proportion Ti_2AlC dans l'échantillon final. Celle-ci s'en trouvait même diminuée. Mais, usuellement, une étape de précompaction est généralement réalisée sur la matrice contenant le mélange de poudre avant traitement thermique. Cette précompaction permet d'augmenter la densification finale du matériau, en permettant un contact rapproché entre les particules. Or cette étape est aussi assimilable à une pression subie par l'échantillon. Dans ces travaux, cette étape de précompaction de l'échantillon a donc été questionnée.

- Impact de la précompaction de l'échantillon :

Un second palier de 10 min à 1200 °C a donc été réalisé avec et sans étape de précompaction préalable. L'évolution de la composition est présentée en Figure 64.



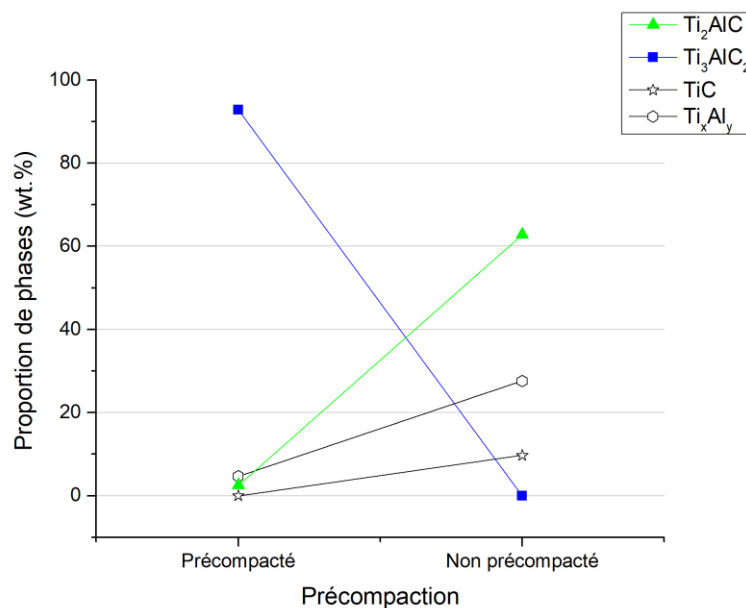


Figure 64 : Évolution de la composition avec et sans précompaction du mélange préalable pour un second palier de 10 min à 1200 °C

Dans le cas où la précompaction n'est pas réalisée, la proportion de Ti₂AlC augmente drastiquement de 2 wt.% à 63 wt.% (Tableau 24). De plus, la phase Ti₃AlC₂ n'est plus détectée dans l'échantillon et les phases intermétalliques sont présentes. Il semblerait donc que dans ce cas, les phases Ti_xAl_y et TiC n'aient pas réagi complètement et que l'avancement de la réaction de formation de Ti₂AlC ne soit pas maximal.

Tableau 24 : Composition des échantillons obtenus avec ou sans précompaction préalable

	Ti ₂ AlC	Ti ₃ AlC ₂	TiC	Ti _x Al _y
Précompaction	2,5%	92,8%	-	4,7%
Sans précompaction	62,8%	-	9,7%	27,6%

Cette tendance n'est pas particulièrement évidente à expliquer. Il est certain que la vaporisation partielle de l'aluminium est toujours significative dans ce cas et provoque donc le basculement partiel de la phase MAX 211 vers la stœchiométrie 312, comme observé pour les échantillons précompactés mais synthétisés sans pression. Or ce phénomène n'est pas observé dans le cas où l'échantillon n'a pas été précompacté préalablement.



Song *et al.* [210] ont simulé l'influence de la pression appliquée lors du traitement SPS sur la température vue par l'échantillon, par rapport à la distance radiale du centre de l'échantillon. Ils montrent qu'avec une plus faible pression appliquée, les gradients thermiques sont plus importants et donc qu'une température plus importante est détectée en centre de la matrice. Desouky *et al.* [211] ont mené une étude complémentaire avec un dispositif CATS (current-activated tip-based sintering), où le courant circule à travers une pointe placée sur l'échantillon. Ce protocole expérimental permet d'étudier l'influence du passage du courant à l'échelle locale et les distributions radiales en températures. Ils se sont penchés plus précisément sur l'impact de la densité initiale du cru sur la densification finale. Pour une plus faible densité initiale, une température plus importante est ressentie par le matériau placé sous la pointe, ce qui mène à une bonne densification locale. À quelques millimètres du centre, la température mesurée est néanmoins plus faible dans le cas d'une densité initiale faible, du fait d'une moins bonne conductivité thermique du matériau. De plus grands gradients thermiques sont donc observés dans ce cas. Ces observations permettent donc d'affirmer que dans le cas où l'étape de précompaction n'est pas réalisée, le centre de l'échantillon atteint une température plus importante. Cette tendance mènerait donc à l'observation de l'augmentation de la proportion en phase 312 et non à un basculement vers la composition Ti_2AlC comme observé ici. Ce qui suppose que le phénomène observé n'est pas dû directement à l'application de la pression mais vraisemblablement à des phénomènes secondaires du passage du courant dans l'échantillon.

Une autre hypothèse envisageable est qu'une densité plus faible du massif à cru permettrait l'échappement des gaz lors de la vaporisation des oxydes de surface des poudres. Ce phénomène de nettoyage des surfaces par le passage du courant a été expliqué par Groza *et al.* [212]. Dans le massif, lors du passage du courant, des effets capacitifs apparaissent entre les grains en deux endroits : autour du point de contact, dans le vide entre les grains et au point de contact, à cause de la présence d'une couche d'oxyde isolante inhérente à l'utilisation de poudres métalliques. Des micro-décharges électriques sont donc générées à ces endroits quand la tension dépasse une tension-seuil, qui dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde présente et de sa constante diélectrique. De plus, la grande résistivité du film d'oxyde entraîne de plus grandes températures atteintes en surface, et donc une meilleure densification par fusion partielle de la surface des grains. Par observation au TEM des joints de grains, il a été montré que les surfaces ont bien été nettoyées de leurs oxydes à l'échelle atomique, avec des contacts directs entre les grains. Ainsi, selon cette analyse, le passage du courant permet d'activer les grains et un meilleur taux d'avancement peut être atteint. Cette explication peut permettre



d'expliquer le comportement observé ici, avec une moindre densité initiale qui favorise la phase Ti_2AlC .

La combinaison de réaliser la synthèse sans précompactation préalable et sans pression pendant le cycle a permis d'obtenir des échantillons contenant environ 60 wt.% de Ti_2AlC contre environ 88 wt.% pour le même cycle sous pression. Il est néanmoins probable que la température vue par l'échantillon soit différente dans ce cas. Il a donc été nécessaire d'ajuster de nouveau le temps et la température de palier.

III.4.1.3. Ajustement de la température et du temps de palier pour les synthèses non précompactées et sans pression

Le temps de maintien lors du second palier a dans un premier temps été ajusté. La Figure 65 montre l'évolution de la composition avec l'augmentation du temps pour un palier à 1200 °C.

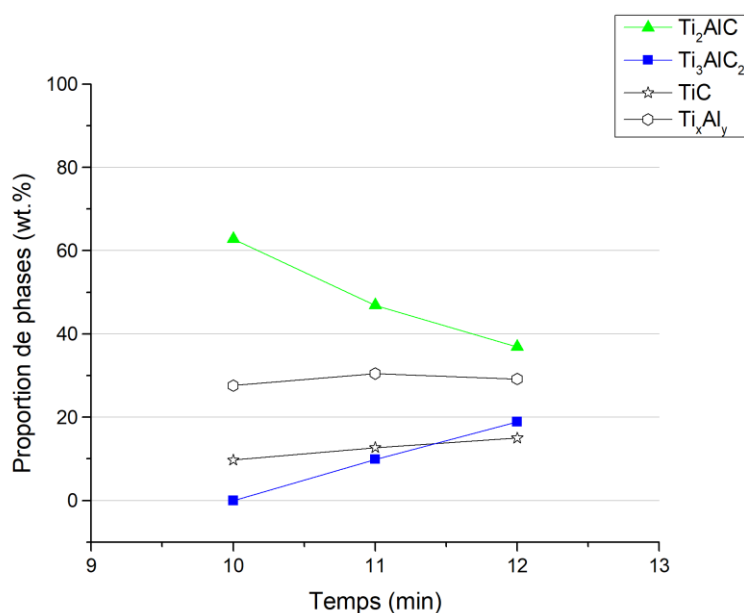


Figure 65 : Influence du temps de maintien pour un second palier à 1200 °C dans le cas d'une synthèse sans pression

Une durée plus importante a favorisé la formation de la phase Ti_3AlC_2 au détriment de Ti_2AlC . Les proportions des phases intermétalliques sont restées relativement stables. Un temps de 10 min de palier a donc été sélectionné et la température du palier a été ajustée.

L'effet de la température a été investiguée de 1175 à 1250 °C, et la composition des échantillons est présentée en Figure 66 ainsi que dans le Tableau 25.



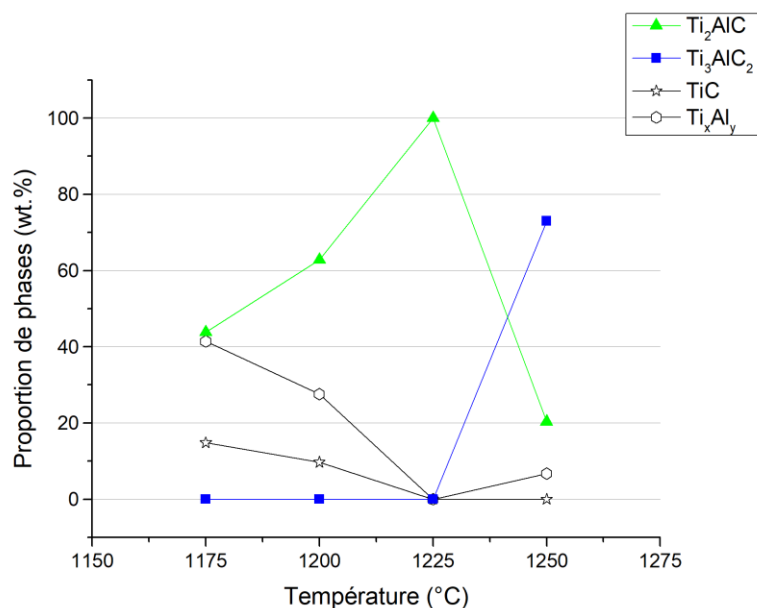


Figure 66 : Évolution de la composition pour un palier de 10 min pour des températures de 1175 à 1250 °C dans le cas d'une synthèse sans pression

Tableau 25 : Proportions des phases pour un palier de 10 min pour des températures de 1175 à 1250 °C dans le cas d'une synthèse sans pression

Température de palier (°C)	Ti ₂ AlC (wt. %)	Ti ₃ AlC ₂ (wt. %)	TiC (wt.%)	Ti _x Al _y (wt. %)
1175 °C	43,8	-	14,8	41,4
1200 °C	62,8	-	9,7	27,6
1225 °C	100,0	-	-	-
1250 °C	20,3	73,0	-	6,7

Pour un palier à 1175 °C, Ti₂AlC a été détecté avec les phases TiC et Ti_xAl_y. La présence de ces phases, à hauteur de presque 60 wt.% signifie vraisemblablement que la réaction n'est pas complète à cette température. Celle-ci a ensuite été augmentée à 1200 °C. L'échantillon contient les mêmes phases que précédemment mais la proportion de Ti₂AlC a augmenté et celle des phases intermétalliques a diminué. Cela confirme qu'un plus grand taux d'avancement a été atteint. Pour un palier à 1225 °C pendant 10 min, **seule la phase Ti₂AlC a été détectée par analyse DRX** (Figure 67).

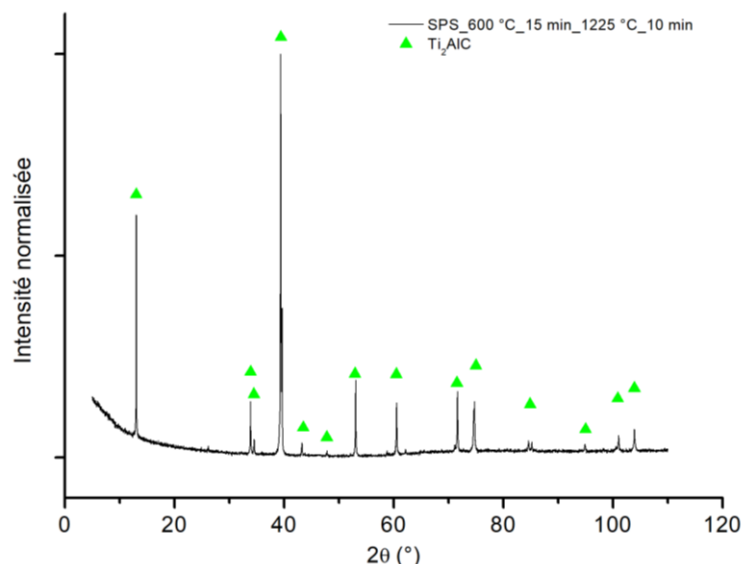


Figure 67 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu par un palier de 10 min à 1225 °C avec un cycle sans pression

Cette température a donc permis de convertir toutes les phases intermétalliques en phase MAX. En augmentant encore la température à 1250 °C, la quantité de Ti_2AlC chute pour atteindre seulement 20 wt.%. La phase Ti_3AlC_2 est détectée à hauteur de 70 wt.% dans l'échantillon avec quelques pourcents de Ti_xAl_y . Ce basculement vers la phase 312 vient probablement de la décomposition partielle de la phase 211 à cause d'un palier à une température trop élevée.

La mesure de la densité des échantillons par poussée d'Archimède a montré que les échantillons obtenus ne sont pas denses, mais ont des taux de densification compris entre 52,9 et 72,0 % (Tableau 26).

Tableau 26 : Masse volumique apparente et taux de densification des échantillons synthétisés à différentes températures avec un cycle sans pression

	Masse volumique théorique ($g \cdot cm^{-3}$)	Masse volumique apparente ($g \cdot cm^{-3}$)	Porosité ouverte (%)	Taux de densification (%)
1175 °C	4,09	2,16	44,9	52,9
1200 °C	4,13	2,27	41,8	54,9
1225 °C	4,11	2,96	25,9	72,0
1250 °C	4,15	2,95	24,6	71,0



Ce taux de densification augmente avec la température entre 1175 et 1225 °C. Avec une température plus importante (1250 °C), le taux de densification stagne à 71,0 %. Il est probable qu'atteindre un taux de densification plus important nécessiterait l'application d'une pression.

L'échantillon monophasé en Ti_2AlC a permis d'étudier la structure cristallographique de la phase. Comme présenté dans le paragraphe **I.2.2**, les phase MAX cristallisent dans le système $P6_3/mmc$, avec les atomes Ti placés dans les sites '4f', et Al et C respectivement dans les sites '2d' et '2a'. Par affinement Rietveld, les paramètres de maille (a et c) ainsi que les coordonnées du site portant le titane (z_{Ti}) peuvent être déterminés (Tableau 27). Ces valeurs sont en bon accord avec les données de la littérature.

Tableau 27 : Comparaison des données structurales de Ti_2AlC déterminées par affinement Rietveld et analyse MET avec celles de la littérature

Ti_2AlC	a (Å)	c (Å)	z_{Ti}
Par affinement Rietveld	3,0601	13,6575	0,0834
Par étude MET	3,03	13,61	/
Massif par SPS [209]	3,058	13,649	/
Poudre HIP [213]	3,051	13,637	/
Résultats théoriques [214]	3,04	13,60	0,086

L'analyse des paramètres structuraux de la phase a été approfondie par observation MET de l'échantillon monophasé en phase Ti_2AlC . Les zones étudiées sont identifiées sur la Figure 68 A, le pointé bleu correspondant aux images B et C et le pointé rouge au cliché D. La structure hexagonale (système $P6_3/mmc$) qui caractérise les phases MAX est visible sur l'image obtenue par microscopie haute résolution HRTEM (Figure 68 B). Le cliché de diffraction correspondant (Figure 68 C) permet de déterminer l'orientation selon l'axe de zone [001].



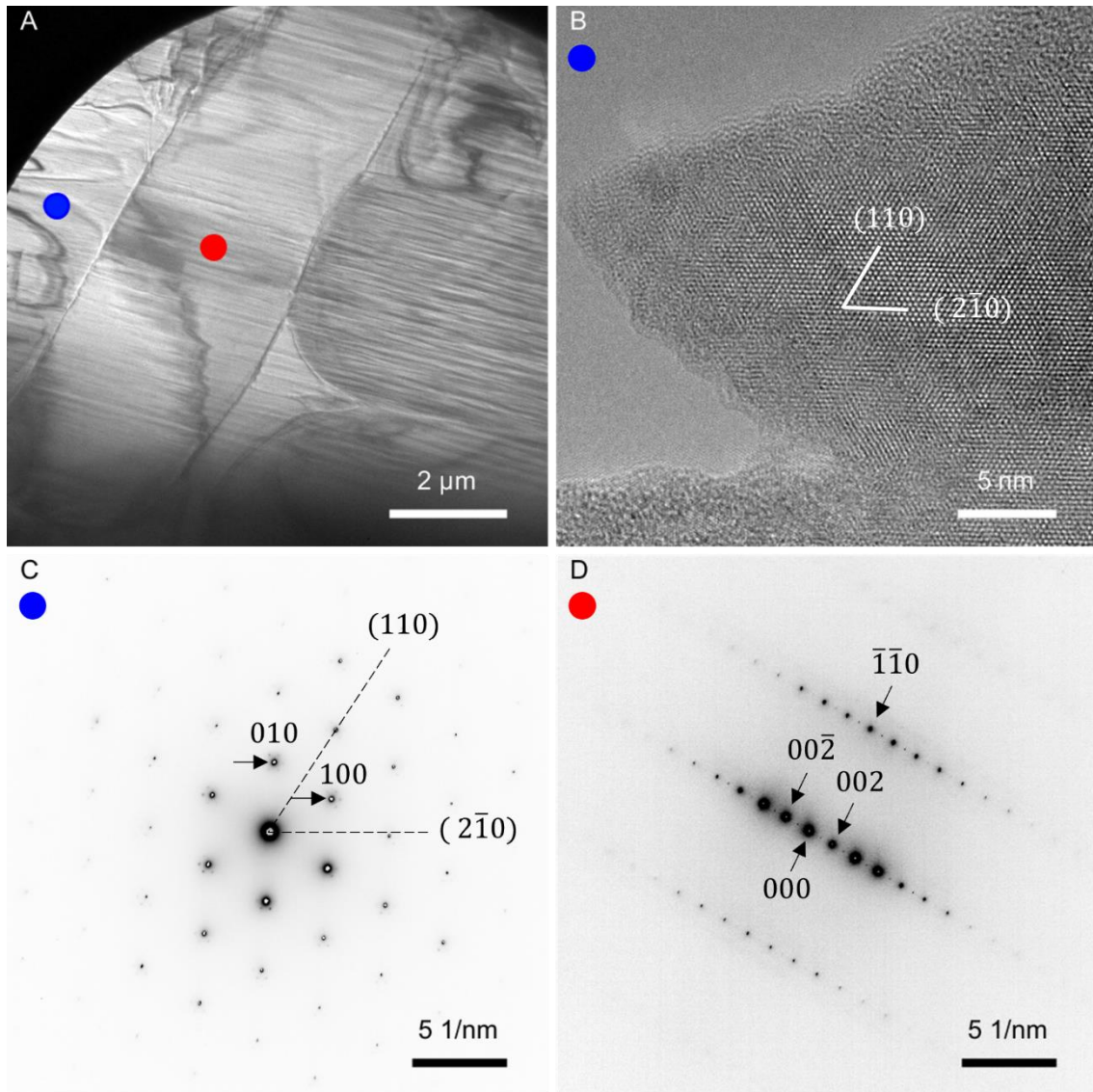


Figure 68 : A. cliché MET des zones étudiées, B. image HRTEM, de la zone identifiée avec le point bleu, C. cliché de diffraction correspondant à l'image HRTEM (point bleu), aligné selon l'axe de zone $[001]$ et D. cliché de diffraction de la zone identifiée avec le point rouge, avec l'axe de zone selon la direction $[2\bar{2}0]$

Cette indexation est réalisée à partir de la mesure des distances séparant les tâches de diffraction dans la direction $[001]$, ce qui permet aussi de déterminer que le paramètre de maille a vaut $3,03 \text{ \AA}$. Le cliché de diffraction suivant (Figure 68 D) est orienté selon l'axe de zone $[2\bar{2}0]$ et a permis d'extraire le paramètre de maille $c = 13,61 \text{ \AA}$. Des tâches supplémentaires de diffraction peuvent être distinguées entre les tâches principales. Celles-ci peuvent venir d'un phénomène de double diffraction, où deux feuillettes empilés vont diffracter dans le même axe de zone mais avec un décalage dans l'espace réciproque. Ces paramètres de maille ont été compilés et comparés en Tableau 27 avec les valeurs obtenues par affinement Rietveld et celles

présentes dans la littérature. Un écart d'environ $3/100^{\text{ème}}$ d'angströms est observé, celui-ci pouvant être dû à un léger désalignement du grain avec l'axe de zone. En effet, les paramètres obtenus par affinement Rietveld proviennent de la diffraction de nombreux grains et sont donc moyennés. En diffraction électronique, le signal provient cette fois d'un grain, ou d'un petit nombre de grains, et il est donc plus sensible à ce problème d'alignement.

La microstructure de cet échantillon a aussi été observée par fractographie MEB (Figure 69).

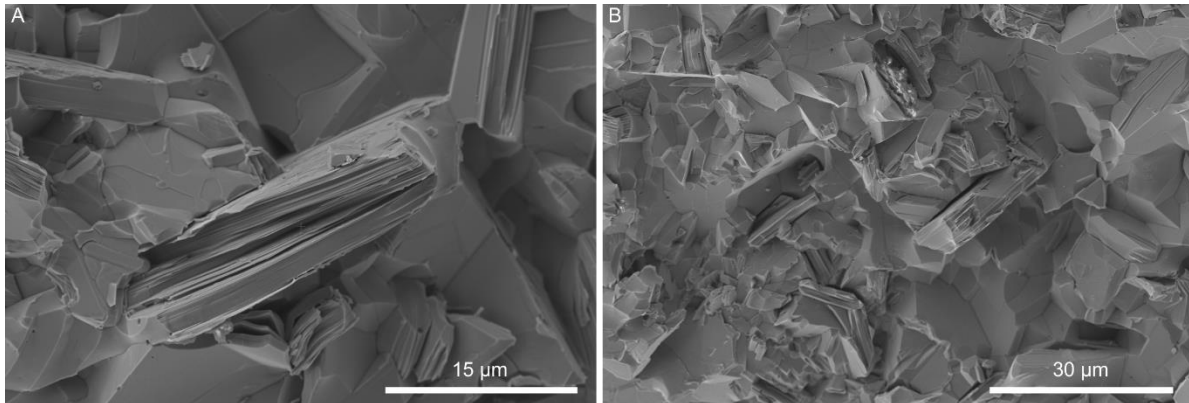


Figure 69 : Microstructure visible au MEB de la fracture d'un massif monphasé en Ti_2AlC

Les grains de phases MAX sont de morphologies plutôt anguleuses et paraissent correspondre visuellement à tous les grains observés. Il est à noter que la fracture des grains se déroule préférentiellement entre les grains ou entre les feuillets M-X et A, là où les liaisons sont les plus faibles. Ce phénomène entraîne l'apparition de marches caractéristiques. La taille des feuillets observés est comprise entre quelques μm et environ $15 \mu m$.

L'utilisation d'un cycle sans pression et sans précompaction préalable a donc permis l'obtention d'un échantillon monphasé en Ti_2AlC (Tableau 28).

Tableau 28 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Ti₂AlC par SPS

Mélange de départ	Sous pression : Temps (1 ^{er} palier)	Sous pression : Temps (2 ^{ème} palier)	Influence de la pression	Sans pression : Temps (2 ^{ème} palier)	Sans pression : Température (2 ^{ème} palier)	Paramètres sélectionnés
Ti:Al:TiC 1:1,18:0,84	5 min (Ti:Al, 600 °C) Reste Al	5 min (1200 °C) 84 % de Ti₂AlC	Pas de pression - Précompacté (1200 °C – 10 min) 3 % de Ti₂AlC	10 min (1200 °C) 63 % de Ti₂AlC	1200 °C (10 min) 63 % de Ti₂AlC	Ti:Al:TiC 1:1,18:0,84 Sans pression Sans précompaction
	15 min (Ti:Al, 600 °C) Pas de Al restant	10 min (1200 °C) 88 % de Ti₂AlC	Pas de pression – Non précompacté (1200 °C – 10 min) 63 % de Ti₂AlC	11 min (1200 °C) 47 % de Ti₂AlC	1225 °C (10 min) 100 % de Ti₂AlC	1225 °C 10 min 100 % de Ti₂AlC

La synthèse des phases MAX par un traitement SPS sans pression a ensuite été généralisée aux systèmes avec le zirconium et l'hafnium.

III.4.2. Système Zr-Al-C

Dans le système avec le zirconium, le mélange de poudres élémentaires utilisé a pour ratio Zr:Al:C égal à 2:1:1. L'étude de l'impact de la précompaction et de l'application de la pression pour la synthèse des phases MAX du système Ti-Al-C présentée en III.4.1.2 a montré que ces deux pratiques ne sont pas bénéfiques. Il a donc été décidé de ne pas appliquer de pression pour la synthèse des phases MAX dans le système Zr-Al-C, d'autant plus que la synthèse de ces phases est déjà rendue difficile par la grande stabilité de ZrC. La question de la précompaction a été étudiée.

III.4.2.1. Influence de la précompaction préalable

Afin de déterminer si l'étape de la précompaction est bénéfique pour la synthèse des phases Zr₂AlC et Zr₃AlC₂, deux échantillons ont été élaborés avec le même cycle thermique, un second palier à 1300 °C pendant 10 min, l'un précompacté et l'autre non. L'impact sur la composition finale est présenté en Figure 70.



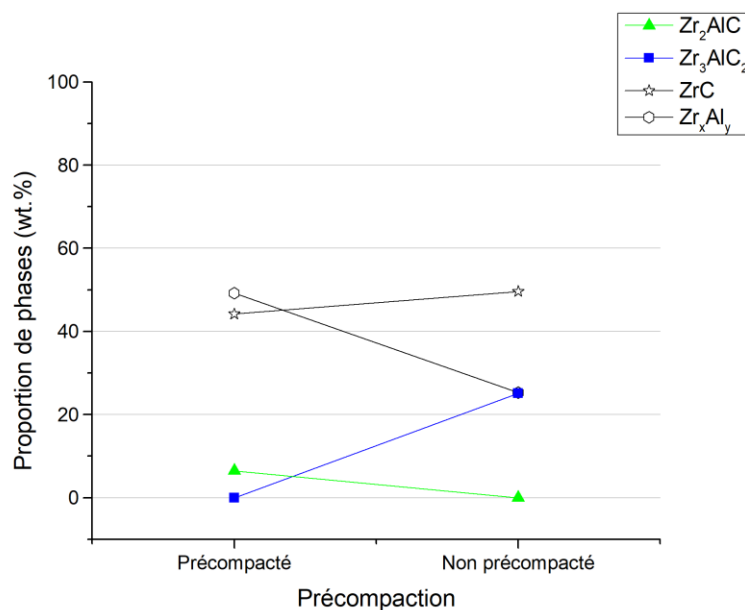


Figure 70 : Influence sur la composition de la précompaction pour un second palier à 1300 °C pendant 10 min

L'échantillon n'ayant pas été précompacté présente une proportion en phase Zr₂AlC qui diminue de 7 wt.% à 0 wt.%. Néanmoins, la proportion en Zr₃AlC₂ augmente notablement pour atteindre 25 wt.% de l'échantillon. Le basculement de la phase 211 vers la phase 312 vient donc d'une température plus élevée en centre d'échantillon, due à la résistivité plus grande d'un cru de plus faible densité.

En sachant les difficultés rencontrées avec les autres techniques de synthèse, la fusion à l'arc et le frittage naturel, pour obtenir les phases MAX de ce système, il a été décidé de favoriser la présence des phases MAX en général et non seulement celle de la phase Zr₂AlC visée. De ce fait, la précompaction n'a pas été réalisée avant le cycle thermique au SPS.

III.4.2.2. Détermination de la température et du temps des deux paliers

La durée du premier palier utilisé pour synthétiser les phases intermétalliques, a été déterminée. La température de ce palier est gardée à 600 °C, pour éviter l'apparition d'une phase liquide d'aluminium dans la matrice. Le temps de maintien du premier palier a été ajusté afin de maximiser la quantité de phases MAX finales.



- 1^{er} palier :

La détermination du meilleur temps de palier à 600 °C a donc été réalisée sur le mélange Zr:Al:C et non sur le Zr:Al comme cela avait été fait pour le titane, le but ici étant de regarder son influence sur la proportion en phases MAX dans le matériau final (Figure 71).

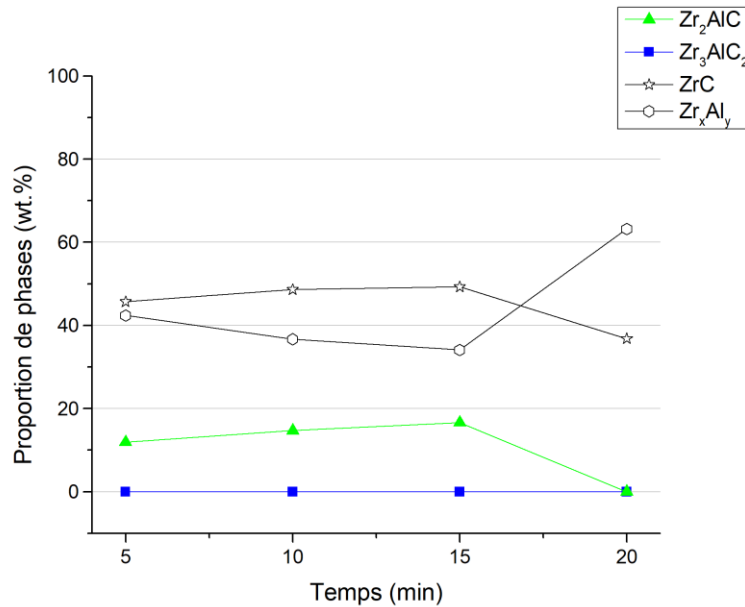


Figure 71 : Évolution de la composition pour différents temps du premier palier à 600 °C, suivi d'un palier à 1200 °C pendant 10 min

Il est observé que la proportion en Zr₂AlC augmente pour un temps entre 5 et 15 min de palier. La proportion en Zr₃AlC₂ reste nulle sur cette gamme. Pour un temps de palier plus long, de 20 min, la proportion en Zr₂AlC diminue et les phases intermétalliques Zr_xAl_y sont détectées en plus grande quantité, signe d'une vaporisation de l'aluminium plus importante et de la décomposition probable de la phase MAX. La durée du premier palier est fixée à 15 min pour une température de 600 °C.

- 2^{ème} palier :

Pour définir les paramètres du second palier permettant d'obtenir la plus grande proportion de phases MAX Zr₂AlC, deux durées de 10 et 15 min ont été sélectionnées et différentes températures ont été testées (Figure 72).

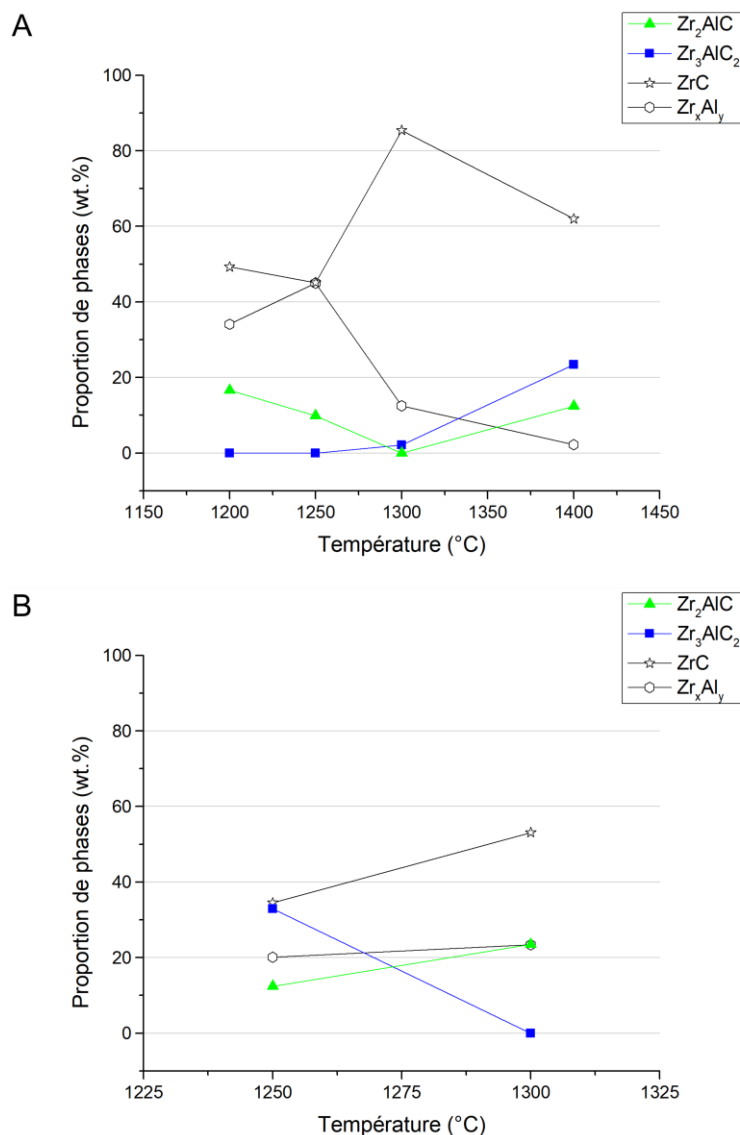


Figure 72 : Évolution de la composition pour un second palier à différentes températures A. de 10 min et B. de 15 min

La Figure 72 A présente l'évolution de la composition pour un palier de 10 min pour des températures comprises entre 1200 et 1400 °C. La proportion de la phase 211 diminue d'abord, de 20 w.% à 0 wt.% à 1300 °C puis ré-augmente à 1400 °C. À 1300 °C, la proportion de ZrC est importante et représente plus de 80 wt.% de l'échantillon. Puis cette proportion diminue de nouveau à plus haute température. Il est donc possible qu'une température de 1400 °C soit nécessaire pour activer la réaction de la phase ZrC avec les phases intermétalliques et donc obtenir plus de phases MAX. La proportion en Zr₃AlC₂ augmente progressivement entre 1200 et 1300 °C, puis plus fortement, jusqu'à plus de 20 wt.% à 1400 °C. Cette température favorise la formation de la phase 312 au détriment de la phase 211. Il est donc nécessaire de rester à une



température inférieure, mais la durée du temps de palier peut être augmentée pour accroître le taux d'avancement de la réaction. La Figure 72 B montre l'évolution de la composition pour un palier de 15 min. Pour une température de 1250 °C, la phase Zr_3AlC_2 est la phase MAX majoritaire. Pour une température supérieure, à 1300 °C, la proportion de Zr_2AlC augmente pour atteindre 23 wt.%. La quantité de ZrC augmente également, ainsi il est donc probable qu'une élévation supplémentaire de la température dégraderait la composition finale du matériau.

L'échantillon le plus riche en Zr_2AlC obtenu par synthèse assistée par SPS contient seulement 23 wt.% de cette phase. Les phases secondaires telles que les phases aluminures Zr_xAl_y et le carbure ZrC sont présentes en grandes quantités (Figure 73). Ce dernier étant particulièrement stable et se formant à plus basse température que les phases MAX du système, il modifie fortement la composition des échantillons.

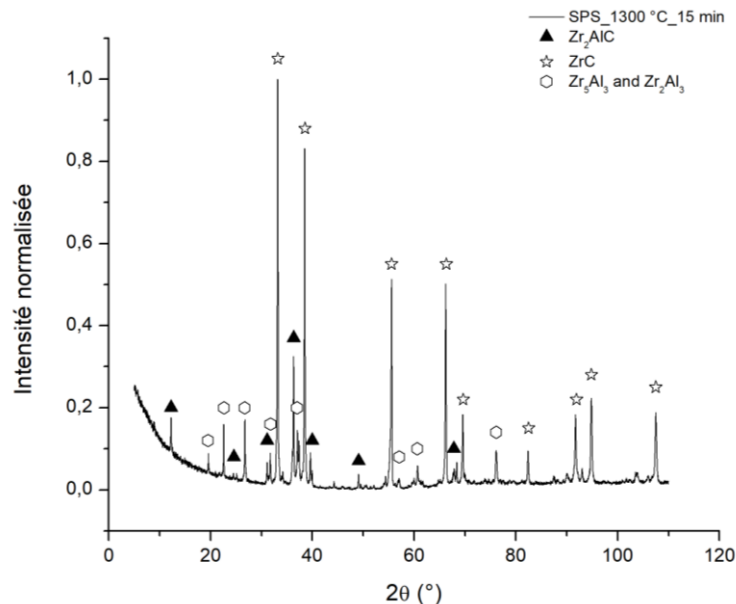


Figure 73 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu pour un second palier à 1300 °C pendant 15 min

Le diffractogramme obtenu sur cet échantillon a été traité par analyse Rietveld pour déterminer les paramètres structuraux de la phase Zr_2AlC , obtenue après un traitement thermique sans pression au SPS. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau 29 et comparés à des valeurs issues de la littérature. Un bon accord est observé entre ces valeurs, notamment entre les deux valeurs obtenues à partir de données expérimentales.

Tableau 29 : Paramètres de maille de la phase Zr_2AlC obtenue par traitement thermique sans pression au SPS

Zr_2AlC	a (Å)	c (Å)	zTi
Par affinement Rietveld	3,328	14,581	0,085
Massif obtenu par HP [204]	3,324	14,571	0,087
Résultats théoriques [215]	3,319	14,606	0,086

La microstructure de l'échantillon obtenu avec un palier à 1250 °C pendant 15 min a été observée par MEB (Figure 74).

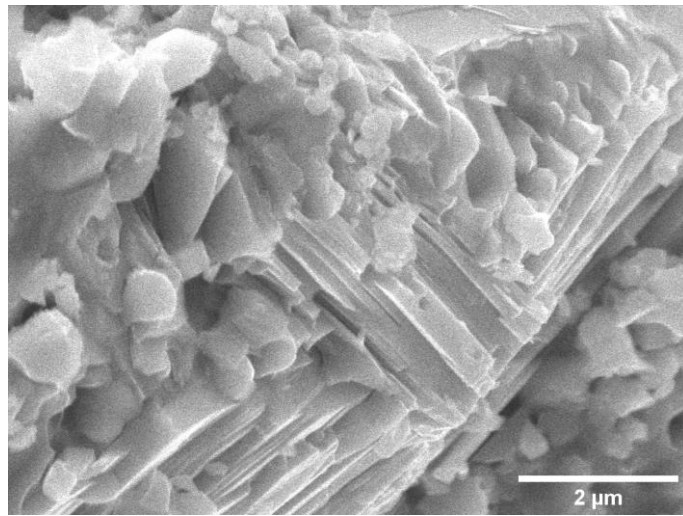


Figure 74 : Micrographie de la microstructure de l'échantillon obtenu pour un second palier à 1250 °C pendant 15 min

La structure lamellaire typique des phases MAX y est visible au centre de l'image. Les grains sont allongés et très anguleux. Les grains de morphologie plus ronde, visibles à gauche, correspondent probablement à des grains de phases intermétalliques.

Les paramètres ajustés pour la synthèse de la phase Zr_2AlC par SPS ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Zr_2AlC par SPS

Mélange de départ	Influence de la précompaction	Temps (1 ^{er} palier)	Temps (2 ^{ème} palier)	Température (2 ^{ème} palier)	Paramètres sélectionnés
Zr:Al:C 2:1:1	Non précompacté (1300 °C – 10 min) ~25 % phase MAX	10 min (600 °C puis 1200 °C – 10 min) 15 % de Zr_2AlC	10 min (1250 °C) 10 % de Zr_2AlC	1250 °C (15 min) 12 % de Zr_2AlC	Zr:Al:C 2:1:1 Sans pression Sans précompaction 1300 °C 15 min 23 % de Zr_2AlC
	Précompacté (1300 °C – 10 min) < 10 % phase MAX	15 min (600 °C puis 1200 °C – 10 min) 17 % de Zr_2AlC	15 min (1250 °C) 12 % de Zr_2AlC	1300 °C (15 min) 23 % de Zr_2AlC	

La difficulté rencontrée ici pour synthétiser les phases MAX du système Zr-Al-C n'est pas nouvelle et a été discutée dans la littérature. Les phases du système Zr-Al-C, malgré la découverte et l'étude précoce de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 , ont longtemps été absentes de la liste des phases MAX connues. L'hypothèse est que ces phases sont moins stables que les phases carbures et intermétalliques binaires du système, synthétisées par des réactions compétitives [216]. De plus, Zr_3AlC_2 possède un des plus grands paramètres de maille des phases M_3AlC_2 connues, ce qui explique en partie le manque de stabilité de celle-ci [217]. La première phase synthétisée du système Zr-Al-C est Zr_3AlC_2 , et elle n'a été obtenue qu'en 2016 par Lapauw *et al.* [208]. Cette synthèse a été réalisée par Hot Pressing à partir d'un mélange de ZrH_2 , Al et C. Ils font l'hypothèse que l'utilisation de poudres d'hydrures métalliques pourraient être la cause de leur succès par rapport aux essais infructueux d'autres équipes à obtenir les phases MAX de ce système. Ces hydrures ne sont pas beaucoup utilisés, notamment à cause des risques associés, mais ils pourraient faciliter la nucléation de ces phases MAX, étape primordiale de leur synthèse.

Un autre point à noter est qu'avec l'utilisation de la poudre sèche provenant de Cerac, qui correspond aux premiers essais au four à arc, les phases Zr_2AlC et Zr_3AlC_2 avaient pu être synthétisées en bien plus grande quantité (de l'ordre de 60 – 65 wt.%). Quelques essais ont pu être réalisés au SPS. Pour un palier à 1300 °C pendant 10 min, l'échantillon obtenu contient 75 wt.% de Zr_2AlC , ainsi que 19 wt.% de ZrC et le reste correspondant à Zr_xAl_y . Pour un palier de même durée à 1500 °C ; l'échantillon contient 79 wt.% de Zr_3AlC_2 avec des phases

intermétalliques. Ces résultats n'ont pas du tout pu être reproduits avec la deuxième poudre utilisée provenant de Riedel de Haën, ce qui est cohérent avec les expérimentations au four à arc. Les raisons de cet échec sont difficiles à déterminer. La morphologie et la distribution granulométrique de cette poudre ont été étudiées et correspondent à celles observées pour la poudre Zr du fournisseur Cerac. Bien qu'une faible couche d'oxyde soit bénéfique pour le frittage SPS des poudres, en menant à l'activation des grains, la présence d'une couche oxyde épaisse pourrait avoir l'effet inverse en entraînant des effets diélectriques trop importants. La poudre a été observée au MET afin de tester cette hypothèse mais aucune couche d'oxyde n'a été observée à la surface des grains. Néanmoins, la réactivité de cette poudre est inférieure à celle de la poudre provenant de Cerac et a empêché la formation des phases MAX. Comme indiqué précédemment (en III.2.2.2), l'étude approfondie de la composition de cette poudre est en cours, par DRX et MET, afin de déterminer les raisons des difficultés rencontrées.

III.4.3. Système Hf-Al-C

Dans le système avec l'hafnium, les poudres initiales ont été mélangées dans un ratio Hf:Al:C égal à 2:1:1. La synthèse a été réalisée sans application de pression. L'impact de la précompaction a été étudié pour en déterminer la pertinence.

III.4.3.1. Influence de la précompaction préalable

Deux essais ont été réalisés pour tester l'influence de la précompaction sur la composition finale (Figure 75). Le cycle est composé d'un premier palier à 600 °C pendant 15 min et d'un second à 1300 °C pendant 10 min.

Pour un échantillon non précompacté, la phase Hf_2AlC représente 4 wt.% de l'échantillon. Bien que la phase soit peu présente avec l'étape de précompaction, seulement à hauteur de 10 wt.%, il a été décidé de précompacter les mélanges de poudre avant synthèse.



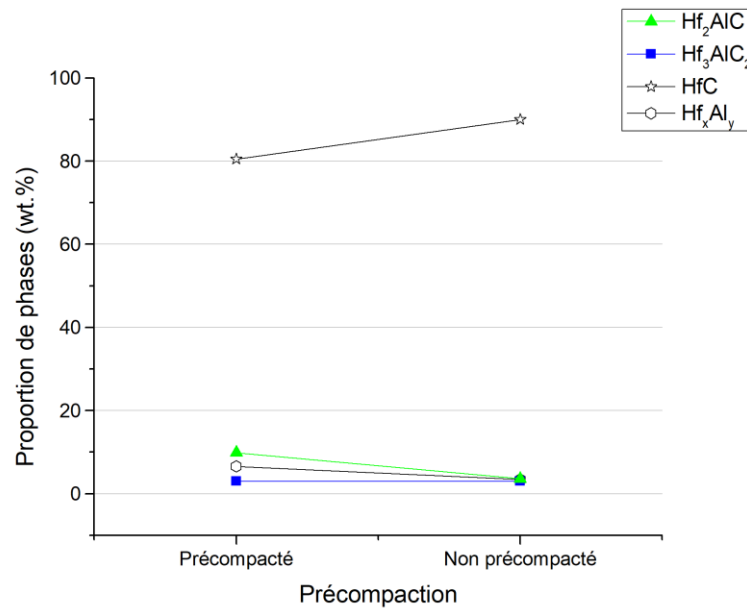


Figure 75 : Impact de la précompaction sur la composition pour un palier à 1300 °C pendant 10 min

III.4.3.2. Influence de la température et du temps des deux paliers

- 1^{er} palier :

La température du premier palier, de 600 °C, est conservée, et sa durée est ajustée pour maximiser la proportion de Hf₂AlC (Figure 76). Afin d'étudier l'influence sur la formation des phases MAX, un second palier est ensuite réalisé à 1300 °C pendant 10 min.

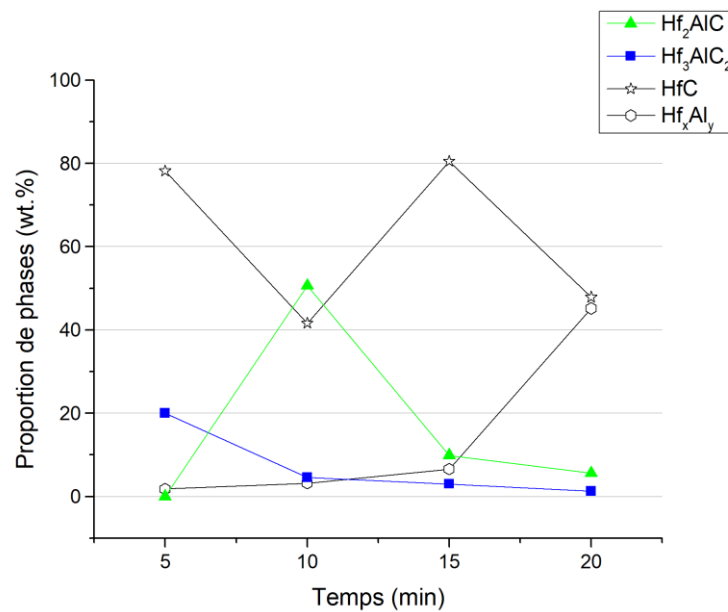


Figure 76 : Évolution de la composition pour différents temps de premier palier à 600 °C, suivi d'un second palier à 1300 °C pendant 10 min



La plus grande proportion de Hf_2AlC est obtenue pour une durée de palier de 10 min à 600 °C. Dans le cas d'une plus petite durée de palier, de 5 min, la phase 211 n'apparaît pas, seule la phase 312 est présente en proportion d'environ 20 wt.%. Pour cette durée, peu de phases aluminures sont présentes, ce qui signifie vraisemblablement qu'elles ont été entièrement consommées pour la synthèse des phases MAX. Pour des durées de palier supérieures, de 15 et 20 min à 600 °C, moins de phases MAX sont détectées. Un trop long temps de palier à 600 °C exacerbe la vaporisation de l'aluminium et pourrait entraîner la décomposition des phases MAX en plus grande proportion lors du palier à plus haute température. Ceci expliquerait que pour un palier de 20 min, les phases intermétalliques Hf_xAl_y soient détectées à hauteur de 43 wt.% dans l'échantillon. Le premier palier a donc été sélectionné avec une durée de 10 min.

- 2^{ème} palier :

La température du second palier a été fixée à 1300 °C. Ce choix a été dicté par les résultats obtenus par frittage naturel. Dans ce cas, une température de 1500 °C permettait d'obtenir la plus grande proportion en Hf_2AlC . Sachant qu'une différence de température d'environ 200 °C est généralement observée entre les températures de synthèse par frittage naturel et par SPS, la température a par conséquent été réduite à 1300 °C. L'influence de la durée de ce palier a été étudiée (Figure 77).

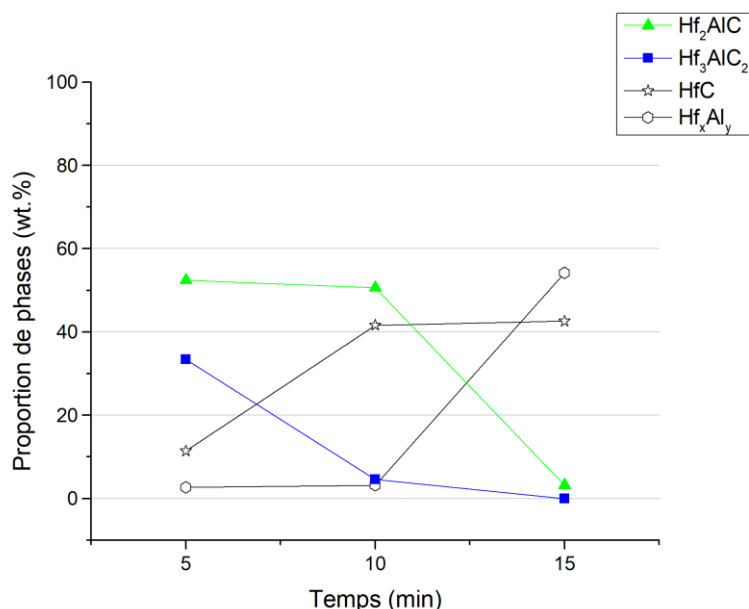


Figure 77 : Évolution de la composition pour différents temps d'un second palier à 1300 °C



Pour un second palier à 1300 °C pendant 5 min, la quantité de Hf₂AlC obtenue est la plus importante et vaut 52 wt.%. L'échantillon contient aussi 33 wt.% de Hf₃AlC₂ et relativement peu de phases secondaires (Tableau 31).

Tableau 31 : Proportion des phases dans l'échantillon obtenu avec un premier palier à 600 °C pendant 10 min et un second palier à 1300 °C pendant 5 min

Hf ₂ AlC	Hf ₃ AlC ₂	HfC	Aluminures
52,4%	33,4%	11,4%	2,8%

Pour une durée plus importante, de 10 min, la proportion en Hf₂AlC reste constante (50 wt.%), la quantité de Hf₃AlC₂ diminue et celle en HfC augmente. Pour un temps encore plus long, de 20 min, la proportion de Hf₂AlC chute et celle en aluminures Hf_xAl_y augmente fortement jusqu'à 54 wt.%. Cette tendance est due à la décomposition de la phase 211. L'échantillon avec la composition la plus intéressante est donc celui obtenu avec un palier de 5 min à 1300 °C. La phase MAX 312 est aussi détectée mais peu de phases intermétalliques sont présentes dans l'échantillon (Figure 78).

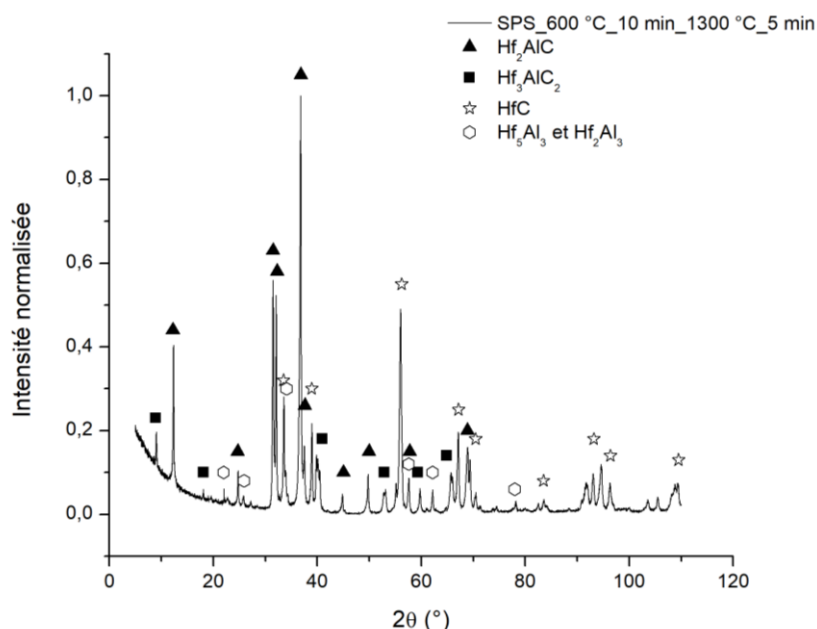


Figure 78 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu avec un premier palier à 600 °C pendant 10 min et un second palier à 1300 °C pendant 5 min

Il est aussi intéressant de noter que la phase Hf₃AlC₂ semble se former à plus basse température que Hf₂AlC. Ce résultat semble contradictoire avec les résultats obtenus par la

synthèse par frittage réactif. Cela n'a pas été non plus observé dans la littérature ou dans les autres systèmes, où la phase 211 apparaît avant la phase 312. Ces observations pourraient venir de la stabilité relative de ces deux phases MAX et des chemins de réaction empruntés.

L'obtention de cet échantillon relativement riche en Hf_2AlC a permis, par affinement Rietveld du diffractogramme, d'extraire les paramètres de maille de la phase. Ceux-ci sont présentés en Tableau 32 et comparés avec des valeurs de la littérature (expérimentales et théoriques, obtenues par DFT).

Tableau 32 : Paramètres de maille de la phase Hf_2AlC obtenue par traitement thermique sans pression au SPS

Hf_2AlC	a (Å)	c (Å)	z_{Ti}
Par affinement Rietveld	3,285	14,396	0,088
Massif obtenu par HP [218]	3,276	14,363	0,088
Résultats théoriques [219]	3,2121	14,3830	0,08576

Les valeurs expérimentales sont en bon accord entre elles, bien que le paramètre de maille observé dans la direction c soit plus faible dans le cas de la synthèse par HP, ce qui peut venir de l'utilisation d'une pression lors de la synthèse, et donc de l'introduction de contraintes sur la maille. Un écart assez important est toutefois noté entre la valeur théorique du paramètre de maille a et les valeurs expérimentales obtenues par les deux méthodes de synthèse.

La morphologie des grains de phases MAX a été observée par microscopie électronique. Les feuillets visibles sont de l'ordre d'une centaine de nanomètres (Figure 79).

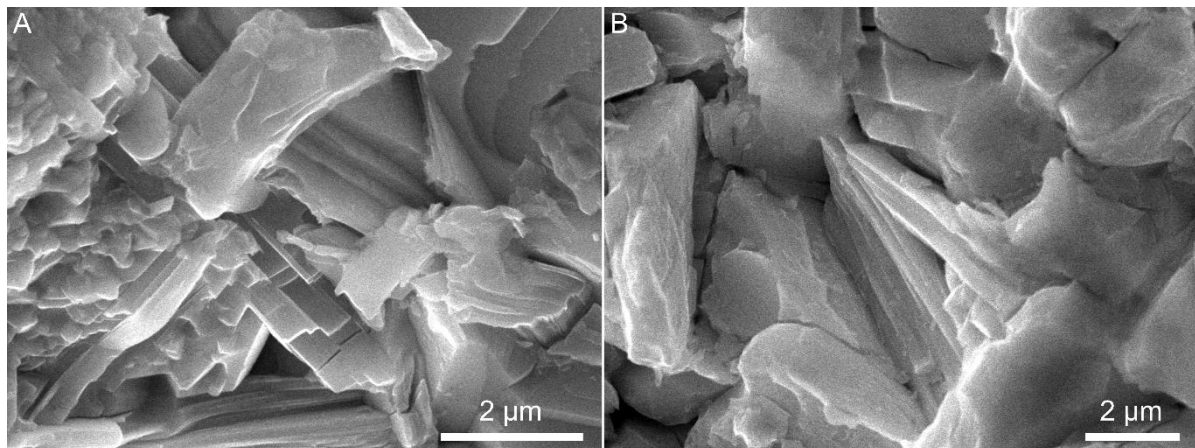


Figure 79 : Microstructure de l'échantillon riche en Hf_2AlC

Pour conclure sur la synthèse des phases MAX du système Hf-Al-C par SPS, un échantillon contenant 52 wt.% de Hf₂AlC a été obtenu, avec un palier à 1300 °C pendant 5 min (Tableau 33).

Tableau 33 : Récapitulatif des paramètres ajustés pour la synthèse de Hf₂AlC par SPS

Mélange de départ	Influence de la précompaction	Temps (1 ^{er} palier)	Temps (2 ^{ème} palier)	Paramètres sélectionnés
Hf:Al:C 2:1:1	Non précompacté (1300 °C – 10 min) 4 % de Hf ₂ AlC	10 min (600 °C puis 1300 °C – 10 min) 51 % de Hf ₂ AlC	5 min (1300 °C) 52 % de Hf ₂ AlC	Hf:Al:C 2:1:1 Sans pression Précompaction
	Précompacté (1300 °C – 10 min) 10 % de Hf ₂ AlC	15 min (600 °C puis 1300 °C – 10 min) 10 % de Hf ₂ AlC	10 min (1300 °C) 50 % de Hf ₂ AlC	600 °C – 10 min 1300 °C – 5 min 52 % de Hf ₂ AlC

Dans la littérature, à notre connaissance, il n'existe qu'un seul article rapportant la synthèse des phases MAX de ce système. La quantité de Hf₂AlC obtenue est de l'ordre de 16 wt.% de Hf₂AlC et 33 wt.% environ de Hf₃AlC₂. Ces proportions ont été obtenues par Hot Pressing à partir d'un mélange d'hydrure métallique HfH₂ et de poudres élémentaires d'Al et de C [218].

Ces travaux présentent donc une nouvelle voie de synthèse, le SPS sans pression, permettant l'obtention des phases Hf₂AlC et Hf₃AlC₂ en proportions considérables, à partir d'un mélange de poudres métalliques (Hf, Al et C). Ces échantillons peuvent ensuite servir à la caractérisation de ces phases relativement peu étudiées, faute de pouvoir les synthétiser.

III.5. Conclusion

Ce chapitre a présenté les résultats de la synthèse des phases MAX Ti₂AlC, Zr₂AlC et Hf₂AlC par trois voies différentes : la fusion à l'arc, le frittage naturel et le SPS. Pour chacune de ces méthodes, le choix de la source de carbone dans le mélange de poudre initial a été étudié. Pour le système avec le titane, le carbure de titane a été utilisé en tant que source de carbone, celui-ci ayant donné des résultats intéressants lors d'essais préliminaires. Pour les systèmes avec le zirconium et l'hafnium, l'utilisation des carbures binaires ZrC et HfC n'a pas permis d'obtenir de phase MAX. Ces carbures étant très stables, leur réactivité est relativement limitée,



ou nécessite des températures importantes, qui entraînent la décomposition des phases MAX. Une poudre de carbone élémentaire a donc été utilisée pour ces deux systèmes. L'ajout de silicium en faible quantité (quelques pourcents massiques) n'a pas permis de stabiliser la structure des phases, ni de les obtenir en plus grandes proportions. L'ajout d'aluminium en excès pour la synthèse de Zr_2AlC n'a pas non plus mené à l'amélioration de la composition finale et à la réduction de la quantité de phases secondaires.

Pour chacune des voies de synthèse sélectionnées dans ces travaux, les paramètres ont été ajustés. Une trop grande température ou une trop grande durée de palier a conduit à l'obtention d'échantillons contenant la phase M_3AlC_2 . L'observation de ce basculement de la stoechiométrie 211 vers la 312, plus pauvre en aluminium a été expliquée. Elle peut venir selon la littérature de la réaction de la phase M_2AlC avec la phase carbure MC [204], ou de la réaction avec le carbone élémentaire [218]. Pour des températures ou des durées encore plus grandes, les phases MAX se décomposent pour former les phases intermétalliques MC et M_xAl_y . Une grande attention doit donc être portée aux paramètres de synthèse pour limiter la formation de ces phases secondaires et obtenir la plus grande proportion de la phase visée M_2AlC .

Par fusion à l'arc, les paramètres électriques de la synthèse, tels que l'intensité électrique du générateur et la puissance délivrée ont été ajustés pour maximiser la formation des phases visées. Des échantillons contenant jusqu'à 71 wt.% de Ti_2AlC ont été synthétisés par des chauffages relativement courts, de l'ordre de 3 min, et pour des intensités faibles (15 % de l'intensité nominale du générateur de 180 A). Dans les systèmes contenant du zirconium et de l'hafnium, il a été plus difficile d'obtenir ces phases en grande quantité. Quelques pourcents seulement ont été détectés dans les échantillons. Cela pourrait être dû à la forte vaporisation de l'aluminium par cette méthode de synthèse, favorisant la formation des phases carbures binaires stables en grande quantité.

Le frittage naturel a permis de synthétiser des phases MAX dans les trois systèmes. Des échantillons contenant 97 wt.% de Ti_2AlC , et quelques pourcents de TiC , ont été obtenus pour un traitement thermique à 1375 °C pendant 3 h. Pour le système avec le zirconium, la quantité maximale de Zr_2AlC obtenue est d'environ 30 wt.% pour un palier à 1550 °C pendant 2 h. Les phases secondaires intermétalliques ont été détectées dans tous les échantillons, signe d'un avancement non complet et/ou de la décomposition des phases MAX. Avec l'hafnium, pour un traitement de 1500 °C pendant 2 h, environ 20 wt.% de Hf_2AlC ont été obtenus.

La voie de synthèse par SPS a aussi été sélectionnée dans ces travaux selon l'hypothèse que l'utilisation d'un courant, ici pulsé, permettrait d'améliorer la mobilité des espèces et donc

la composition finale. La durée et la température des paliers effectués ont été optimisées. L'influence de la pression sur la synthèse de ces échantillons, lors de la précompaction ou pendant le cycle, a été questionnée. Il a été trouvé que l'application d'une pression n'était pas bénéfique. L'impact de la précompaction sur la composition finale a dépendu des systèmes considérés. Par cette technique, un échantillon monophasé en Ti_2AlC a été obtenu avec un palier de 10 min à 1225 °C. Pour le système avec le zirconium, cette technique n'a pas permis d'améliorer la composition finale des échantillons. Il est probable que, dans notre cas, la qualité de la poudre soit à mettre en cause. Des échantillons contenant plus de 50 wt.% de Hf_2AlC ont été obtenus pour un second palier à 1300 °C pendant 5 min. Cette proportion est significative quand elle est comparée à la littérature actuelle sur ce système. Les phases MAX Zr- et Hf-souffrent d'un manque de stabilité, à cause notamment des distorsions dans la structure, et ont peu été synthétisées dans la littérature. Ici, et notamment pour la phase Hf_2AlC , le SPS a prouvé son efficacité en permettant d'améliorer la composition finale.

Une autre partie de ces travaux a porté sur la synthèse par une voie différente, la voie des précurseurs précéramiques. Cette méthode permet de choisir les « briques élémentaires » utilisées pour créer le matériau, et donc de mieux contrôler le processus de synthèse. De plus, les phases MAX, comme présenté dans le 0, peuvent être traitées avec des composés fluorés pour retirer l'élément A de la structure et obtenir des matériaux bidimensionnels appelés MXènes. Les résultats de ces deux études sont présentés dans le chapitre suivant.







Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX





Chapitre IV. Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

Le **Chapitre III** a permis de présenter les résultats obtenus par les trois techniques de synthèse sélectionnées dans ces travaux. Les phases MAX Ti_2AlC , Zr_2AlC et Hf_2AlC ont été obtenues, après optimisation des paramètres, à plus de 70 wt.% par fusion à l'arc, frittage naturel et SPS. Une autre voie de synthèse, appelée voie PDC : *Polymer-Derived Ceramics*, a été envisagée dans ces travaux. Elle est réalisée à partir de précurseurs liquides qui réagissent entre eux pour former un composé contenant les éléments chimiques constituant la phase céramique visée, après traitement thermique.

Il a aussi été présenté dans le **Chapitre I** que, lors d'une ablation chimique avec des composés fluorés, l'aluminium contenu dans les phases MAX peut être extrait de la structure pour former des matériaux lamellaires appelés MXènes. Le contrôle de la concentration de la solution ablative ainsi que de la durée et de la température du traitement est indispensable pour obtenir des matériaux MXènes de bonne qualité après attaque.

Ce **Chapitre IV** a donc pour vocation de présenter les résultats de l'exploration de la voie PDC pour la synthèse des phases MAX. Une deuxième partie détaillera les différents essais d'ablation chimique ayant été réalisés sur une poudre de Ti_2AlC pour obtenir la phase MXène Ti_2CT_x , avec T le groupe terminal présent à la surface du feuillet (T = -O, -OH, -F ou -Cl).

IV.1. Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques

La technique de synthèse par voie des précurseurs précéramiques a été relativement peu étudiée pour la synthèse des phases MAX, où des méthodes plus traditionnelles ont été privilégiées. Dans celle-ci, les éléments chimiques de la céramique visée sont intégrés dans une structure polymérique, permettant d'obtenir une homogénéité de la composition et de la structure du matériau après traitement thermique. Diverses stratégies d'incorporation des éléments sont présentées dans la bibliographie, suivant l'échelle à laquelle l'hétéroélément est ajouté. En effet, celui-ci peut être utilisé sous la forme d'une poudre fonctionnalisée qui vient réagir avec un précurseur organique apportant les autres éléments nécessaires à la formation de la céramique visée. Cette voie est donc hétérogène, avec une partie des précurseurs en phase solide et l'autre en phase liquide [220–222]. Deux autres méthodes sont aussi présentées dans la littérature, utilisant cette fois des précurseurs seulement liquides. Un réactif contenant l'élément souhaité peut ainsi être associé à un polymère fonctionnalisé, permettant de l'intégrer dans la structure finale du composé organique. Il est aussi possible de procéder à la



polymérisation d'un ou plusieurs monomères contenant les éléments souhaités dans le produit final. Ces deux voies permettent d'obtenir une meilleure homogénéité finale du matériau, du fait de l'utilisation de précurseurs liquides [223].

Dans la littérature, la synthèse de la phase Ti_3SiC_2 est la seule décrite en phase liquide, à partir de polymères contenant du silicium, les polycarbosilanes. Pour des questions de temps, le système Hf-Al-C n'a pas été étudié ici et les systèmes d'intérêt ont été réduits aux systèmes Ti-Al-C et Zr-Al-C seulement. La bibliographie portant sur la synthèse des phases MAX dans ces systèmes n'existe pas à notre connaissance à partir de précurseurs liquides. Une seule équipe a cherché à obtenir la phase Ti_2AlC mais en passant par la synthèse d'une résine chargée en particules métalliques [134]. Cette technique entraîne de fait des hétérogénéités dans le matériau final. Dans ces travaux, des précurseurs liquides ont donc été sélectionnés afin d'obtenir des matériaux contenant le métal de transition (Ti ou Zr) et l'aluminium, après pyrolyse des précurseurs.

IV.1.1. Méthodologie suivie

L'angle de recherche pour l'obtention des phases MAX était de réussir à synthétiser des composés mixtes contenant le métal de transition (Ti ou Zr) et l'aluminium. Ces composés, après décomposition lors du traitement thermique, permettraient ainsi un contact rapproché entre le métal de transition, l'aluminium et le carbone, ce qui faciliterait leur réaction vers la synthèse de la phase MAX. De plus, les précurseurs utilisés usuellement comme réactifs dans la voie PDC contiennent aussi du carbone et peuvent donc servir de source interne en cet élément.

De plus, compte tenu de la rareté, dans la littérature, de polymères permettant d'apporter ces éléments mais ne contenant pas d'oxygène, des précurseurs de type dimères ont été utilisés. Ceux-ci peuvent ensuite être activés en température pour mener à leur polymérisation et à la formation d'un réseau polymérique. Le matériau céramique peut ensuite être obtenu, dans un second temps, lors d'un traitement à plus haute température.

Un précurseur métallique, le métallocène, a retenu notre attention, car il est particulièrement apprécié dans la littérature pour incorporer un métal de transition du groupe 4 (Ti, Zr ou Hf) dans une structure polymérique [223]. Bien que ce composé ait surtout été étudié pour ses propriétés catalytiques, notamment dans la synthèse des alcènes [224], il peut aussi être utilisé lors de la synthèse de composés multi-éléments [225–227]. Bouzat *et al.* ont par exemple employé le dichlorure de zirconcène, par réaction avec un polycarbosilane, pour



synthétiser des céramiques de composition ZrC/SiC (respectivement à hauteur de 61 wt.% et 39 wt.%) après un traitement thermique à 1400 °C, avec un rendement céramique de l'ordre de 50-60 wt.% [228,229]. Il a aussi été utilisé par l'équipe de Li *et al.* pour synthétiser une céramique multiphasique de composition ZrC/ZrB₂/BN, obtenue après une pyrolyse à 1200 °C avec un rendement céramique de 52 wt.% [230].

Le métallocène est un complexe organométallique possédant un ion métallique lié à deux ligands cyclopentadiényles (Cp), comme illustré par la Figure 80. Pour les métaux de la colonne 4 du tableau périodique (Ti, Zr et Hf), les métallocènes sont stabilisés par deux groupes supplémentaires autour du cation métallique (H, Cl ou CH₃).

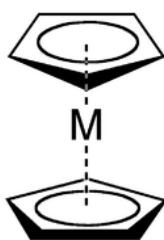


Figure 80 : Structure des composés de la famille des métallocènes

Les métallocènes sont notamment connus pour leur utilisation dans le procédé de catalyse de Ziegler-Natta. Ce procédé est mis au point dans les années 1950 par Karl Ziegler et Giulio Natta par réaction du tétrachlorure de titane et du triéthylaluminium (Al(CH₂-CH₃)₃, ci-après TEA) pour réaliser la polymérisation de l'éthylène et former, pour Ziegler, du polyéthylène haute densité [231] et pour Natta du polypropylène isotactique [232]. La synthèse du catalyseur a ensuite évolué, et du dichlorure de métallocène est maintenant employé industriellement, permettant de plus hauts rendements.

Dès 1957, Natta *et al.* [224] publient sur la réaction entre le dichlorure de titanocène et le triéthylaluminium ainsi que sur la formation d'un complexe bleu ayant un poids moléculaire proche de la formule théorique Cp₂TiCl₂Al(C₂H₅)₂. Ce composé, bien qu'ayant un rendement inférieur au catalyseur de Ziegler obtenu à partir de TiCl₄ et TEA, permet de polymériser l'éthylène. Breslow *et al.* [233], en se basant sur les études précédentes, font réagir du dichlorure de zirconocène et du chlorure de diéthylaluminium. Ils obtiennent une solution bleue, contenant vraisemblablement le même complexe, et proposent une structure pour ce composé. Il est envisagé comme une molécule dont un atome de chlore relie le titane à l'aluminium, et notée Cp₂TiCl(μ-Cl)Al(C₂H₅)₂. En 1978, Tebbe *et al.* [199] synthétisent ce même complexe par la



réaction de Cp_2TiCl_2 et triméthylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, ci-après TMA) et élucident son organisation structurale, comme montré en Figure 81.

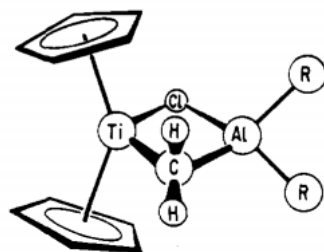


Figure 81 : Structure du complexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2)\text{AlR}_2$, appelé réactif de Tebbe, avec $\text{R} = \text{CH}_3$ dans le cas de l'utilisation de TMA, selon [199]

Le complexe, de composition $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2)\text{Al}(\text{CH}_3)_2$, est composé de deux noyaux métalliques, un de titane et l'autre d'aluminium, reliés dans un cycle à quatre membres par un chlore et un méthylène pontants. Ce complexe est appelé le réactif de Tebbe et sa découverte sert d'étape historique dans la chimie organométallique, qui culmine avec le Prix Nobel de Chauvin, Grubbs et Shrock en 2005 sur la métathèse des alcènes.

Dans le système contenant du zirconium, des synthèses basées sur la réaction entre le dichlorure de zirconocène et des composés contenant de l'aluminium ont été décrites dans la littérature. Khalilov *et al.* [234] ont étudié le mécanisme de réaction entre le dichlorure de zirconocène **1** et le triéthylaluminium **2** par spectroscopie de RMN ^1H et ^{13}C , selon l'équation présentée en Figure 82.

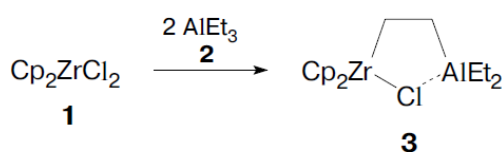


Figure 82 : Réaction entre le dichlorure de zirconocène et le triéthylaluminium pour la cycloaluminéation des oléfines selon [234]

Le complexe **3** formé, de formule chimique $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, est un composé cyclique contenant le zirconium et l'aluminium avec des groupements $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$ et Cl pontants. L'équipe de Parfenova *et al.* [200] ont publié en 2013 que le complexe présenté précédemment se transforme ensuite dans le mélange de réaction en un composé de formule chimique $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, avec donc cette fois un atome d'hydrogène



pontant. Cette modification s'accompagne de la présence d'un signal RMN ^1H à δ -2,93 ppm dans le toluène deutéré pour le proton déblindé Zr-H-Al.

Les complexes synthétisés par réaction entre le métallocène et le précurseur d'aluminium sont donc de structures proches dans les deux systèmes mais varient par la taille de leur cycle (à 4 sommets pour Ti et à 5 sommets pour Zr). En 1996, Negishi et al. [235] ont comparé les processus d'activation des liaisons C-H qui est l'étape cruciale de formation des complexes bimétalliques contenant le métal de transition (Ti ou Zr) et l'aluminium (Figure 83).

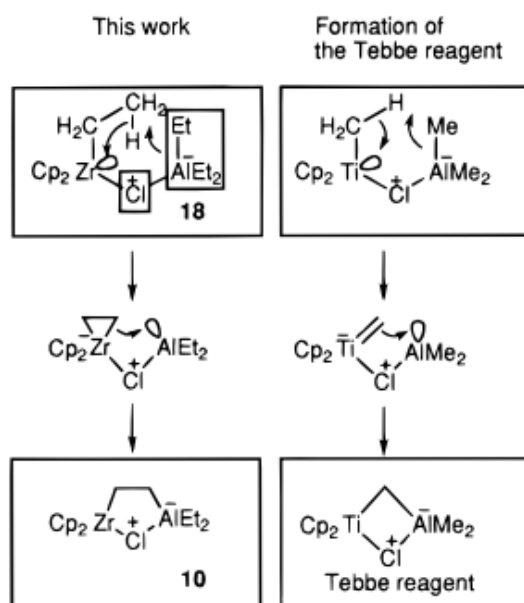


Figure 83 : Comparaison des complexes créés à partir du titanocène et du zirconocène [235]

Dans les deux cas, le mode d'activation de la liaison C-H est bimétallique, et se déroule avec un seul transfert de groupe alkyle. La différence notable entre la formation du complexe **10** de zirconium et celle du réactif de Tebbe contenant du Ti est la nature de l'activation de la liaison C-H : ce sont des liaisons de type α C-H dans les titanocènes et des liaisons β C-H dans les zirconocènes.

L'utilisation de précurseurs précéramiques sera donc explorée dans ces travaux pour obtenir des céramiques de composition M-Al-C, avec M = Ti ou Zr, par réaction d'un métallocène et d'un alkylaluminium. Comme la synthèse des phases MAX par cette méthode n'a pas été étudiée à partir de ces précurseurs, l'objectif est donc de découvrir le comportement thermique de ces systèmes.



IV.1.2. Caractérisation des réactifs

Dans un premier temps, les précurseurs employés pour les synthèses ont été caractérisés. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de connaître le rendement céramique du composé, soit la part qui est stable à plus haute température et ne se décompose pas en fragments volatiles [236]. Ce rendement est défini suivant le calcul (**Équation IV-1**) :

$$\eta_{\text{céramique}} = 100 \times \frac{m_{\text{céramique}}}{m_{\text{produit pyrolysé}}} \quad \text{Équation IV-1}$$

Cette analyse a été réalisée sur la gamme de température entre l'ambiante et 1300 °C. Cette dernière est considérée comme suffisante pour permettre à tous les fragments de se volatiliser, en accord avec la bibliographie [133,237]. L'analyse est réalisée sous flux d'argon. Cette analyse thermique a été couplée avec une analyse des gaz émis par spectroscopie de masse (MS) pour connaître la nature des fragments ionisés qui se dégagent de l'échantillon. En parallèle, la spectroscopie de RMN en ^1H et ^{13}C permet d'accéder la structure du composé en étudiant l'environnement des protons et des atomes de carbone contenus dans le produit.

IV.1.2.1. Précurseurs du métal de transition

Les précurseurs du métal de transition qui ont été sélectionnés sont des dichlorures de métallocènes : le zirconocène ZrCp_2Cl_2 et le titanocène TiCp_2Cl_2 .

IV.1.2.1.1. Dichlorure de zirconocène

L'analyse ATG du zirconocène est présentée en Figure 84 et montre une perte unique en masse lors d'un traitement thermique sous argon jusqu'à 1300 °C. Celle-ci se déroule entre 200 °C et 360 °C, avec une vitesse maximale de dégradation à environ 340 °C.



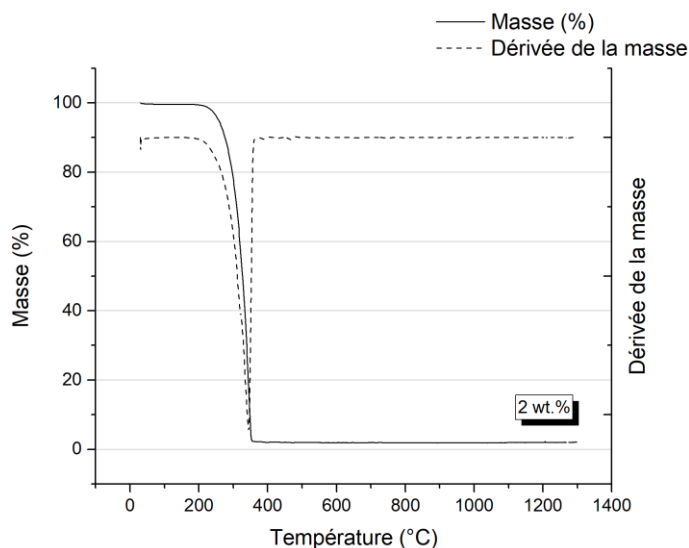


Figure 84 : Analyse thermogravimétrique du dichlorure de zirconocène

Le rendement céramique, soit la fraction restante de produit après le traitement thermique, vaut 2 %. Ce réactif forme donc un résidu en très faible quantité. Par ailleurs, la masse du produit est constante à 1300 °C, ce qui confirme que cette température est suffisante pour permettre la volatilisation de tous les fragments volatils.

Cette analyse gravimétrique a été couplée avec une spectrométrie de masse pour connaître la nature des fragments libérés lors de la dégradation du composé en température. En effet, lors du traitement, le complexe se décompose en fragments ionisés. Ceux-ci sont classés selon la valeur de leur ratio masse sur charge (m/z). La Figure 85 présente les signaux les plus intenses obtenus sur la gamme de température 20-1300 °C et pour des fragments de m/z entre 0 et 200. Six groupes de signaux ont pu être identifiés lors de cette analyse, libérés à des températures inférieures à 400 °C, ce qui confirme les résultats obtenus en ATG. Deux pertes distinctes sont visibles, une première avant 100 °C, et une deuxième vers 350 °C.



Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

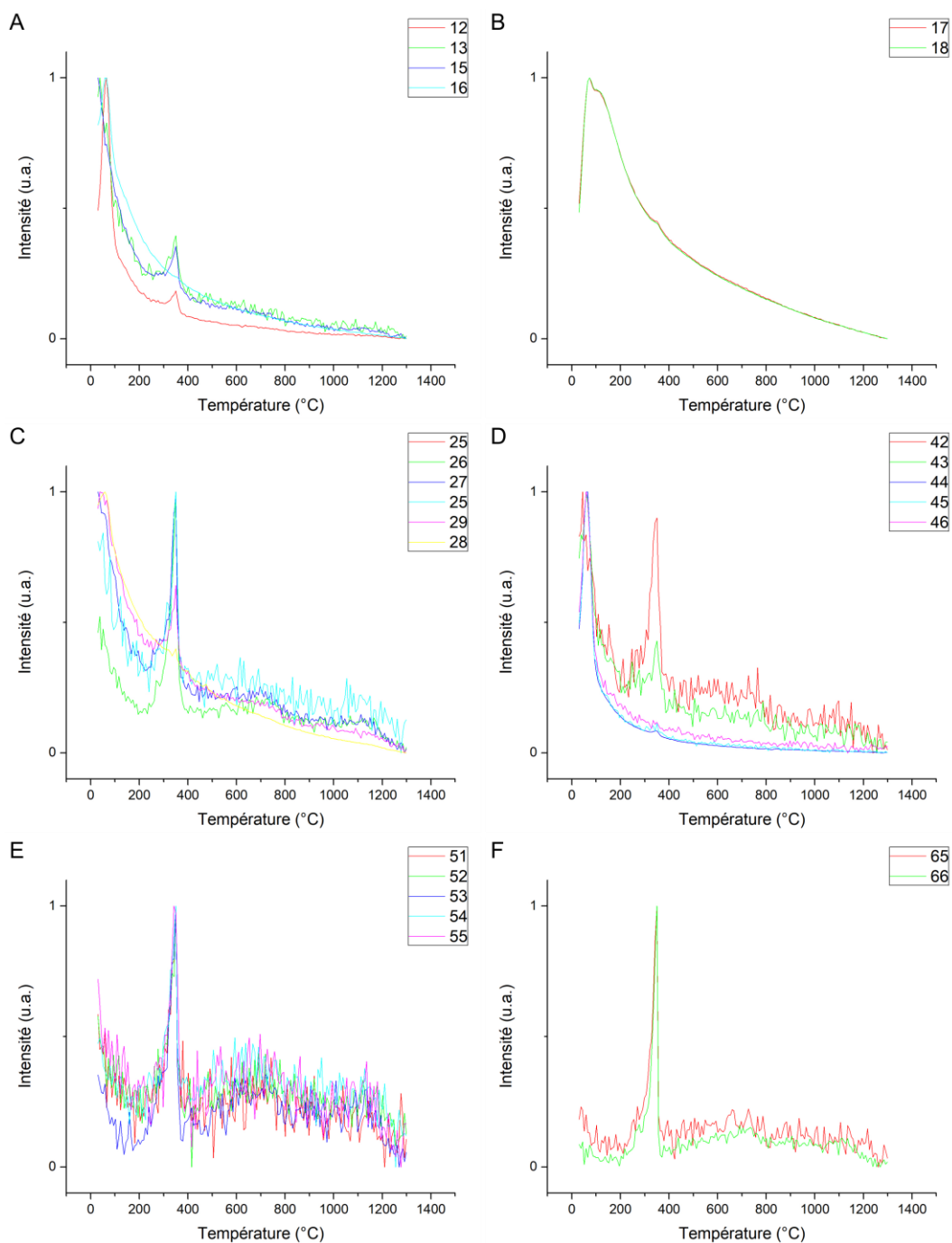


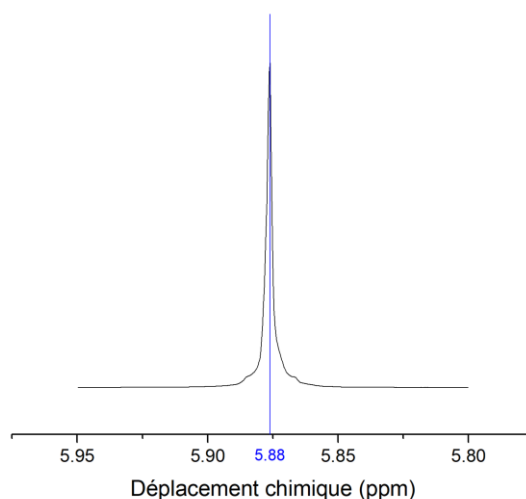
Figure 85 : Fragments identifiés par spectrométrie de masse lors du traitement thermique du dichlorure de zirconocène

L'attribution des masses détectées à des fragments est réalisée à l'aide de bases de données [238–241]. Les signaux de masse $m/z = 12, 13, 15$ et 16 correspondent à la perte d'atomes de carbone ($m/z = 12$) et de groupes alkyles CH, CH_3 et CH_4 ($m/z = 13, 15$ et 16). Ils interviennent à des températures comprises entre 60 et 350 °C. Ces fragments viennent de la dégradation du cyclopentane et de la recombinaison avec des atomes d'hydrogène. La perte entre 50 et 150 °C des fragments correspondant aux signaux $m/z = 17$ et 18 sont liés

vraisemblablement respectivement aux groupements -OH et H_2O . Le dichlorure de zirconocène étant un composé très hygroscopique, l'apparition de groupements hydroxyles et l'adsorption d'eau peuvent expliquer la présence de ces signaux. Les signaux de m/z entre 25 et 28 détectés vers $350\text{ }^\circ\text{C}$ correspondent à des fragments à deux carbones C_2H_x provenant de la décomposition des cyclopentanes. De la même façon, les signaux de masse m/z de 42 à 46 peuvent correspondre à des fragments propane C_3H_x ou oxyde d'éthylène $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}$. Ces fragments viendraient donc de la décomposition des cyclopentanes, qui se seraient partiellement oxydés. Les fragments de masse comprise entre 51 et 55 sont liés à la perte de groupements butane C_4H_x . La détection des signaux à $m/z = 65$ et 66 correspond vraisemblablement à la perte d'un cyclopentadiényle C_5H_5 ou d'un cyclopentadiène C_5H_6 . L'analyse TG couplée à de la spectroscopie de masse a donc permis de connaître le rendement céramique de ce réactif, sa température de dégradation et quels types de fragments sont libérés lors de celle-ci.

Le dichlorure de zirconocène a aussi été analysé en spectroscopie RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C afin de connaître leur environnement dans ce composé. Le toluène deutéré est utilisé comme solvant pour ces caractérisations. Dans les deux cas, le composé n'engendre qu'un seul signal : le déplacement chimique du signal du proton est de δ 5,88 ppm et de δ 115,7 ppm sur le spectre du carbone (Figure 86).

A



B

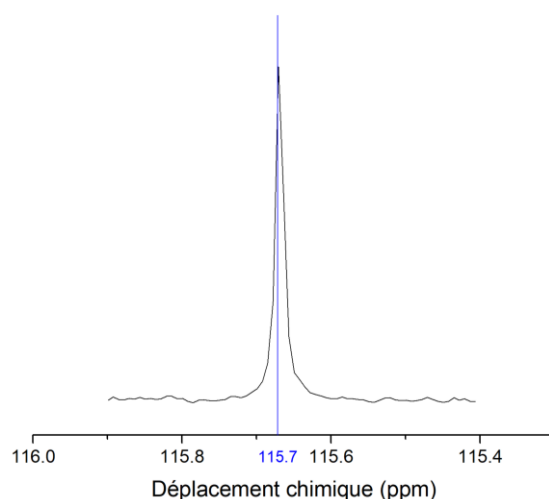


Figure 86 : Zones d'intérêt des spectres RMN A. du proton ^1H et B. du carbone ^{13}C du dichlorure de zirconocène

Les déplacements chimiques observés sont cohérents avec la structure du composé (Figure 87). Les protons aromatiques du cyclopentadiène sont équivalents par symétrie et présentent une valeur de déplacement chimique élevée liée à un déblindage dû à un effet d'anisotropie [242]. Le déplacement chimique du signal du carbone est en accord et ces valeurs sont conformes à celles observées dans la littérature [234,243].

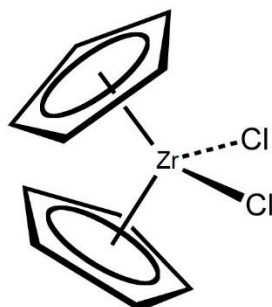


Figure 87 : Structure du dichlorure de zirconocène

IV.1.2.1.2. Dichlorure de titanocène

Le dichlorure de titanocène a été étudié par analyse thermogravimétrique sous argon jusqu'à 1300 °C. Il est observé une perte de masse unique entre 170 et 380 °C (Figure 88). La vitesse maximale de dégradation est observée à 330 °C environ. Le rendement céramique de ce composé est de 7 %. Le comportement en température du dichlorure de titanocène est donc similaire à celui du dichlorure de zirconocène.



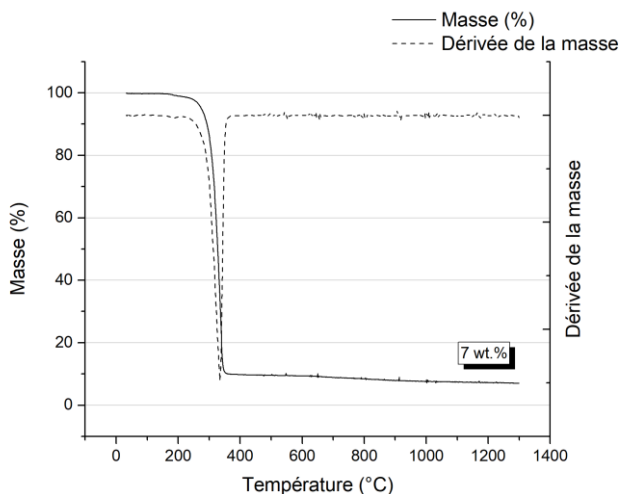
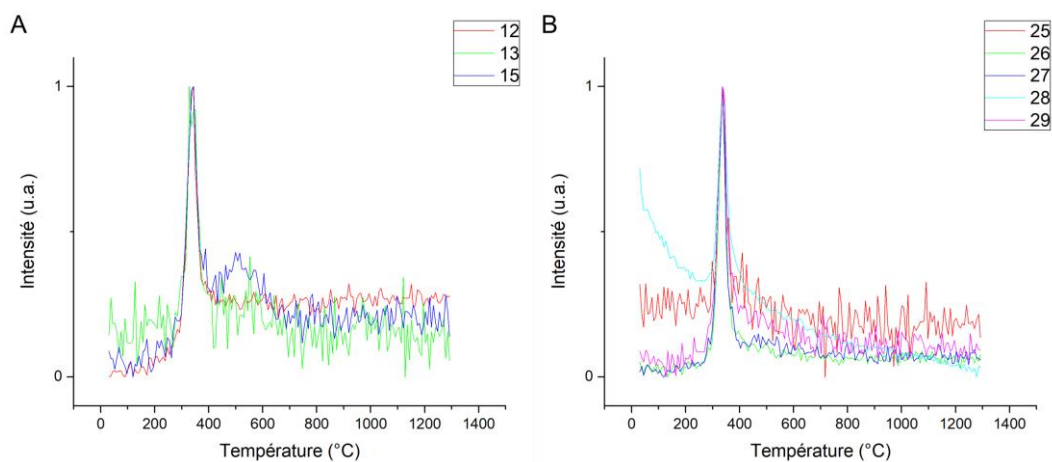


Figure 88 : Analyse thermogravimétrique du dichlorure de titanocène

Cette analyse TG a été couplée avec une spectrométrie de masse dont les signaux les plus intenses sont présentés en Figure 89. À l'exception des signaux de masse $m/z = 17$ et 18 correspondant aux groupements $-OH$ et à H_2O qui ne sont pas détectés ici, les mêmes groupements sont observés dans le cas du dichlorure de titanocène. L'absence de fragments hydroxylés est à rattacher à la plus faible durée de stockage de Cp_2TiCl_2 , qui est tout autant hygroscopique que son homologue et donc sensible à l'atmosphère. Les signaux détectés correspondent donc à la dégradation du cyclopentane en fragments alkyles. La détection de ces fragments est visible aux mêmes températures que précédemment, autour de $350\text{ }^\circ\text{C}$.



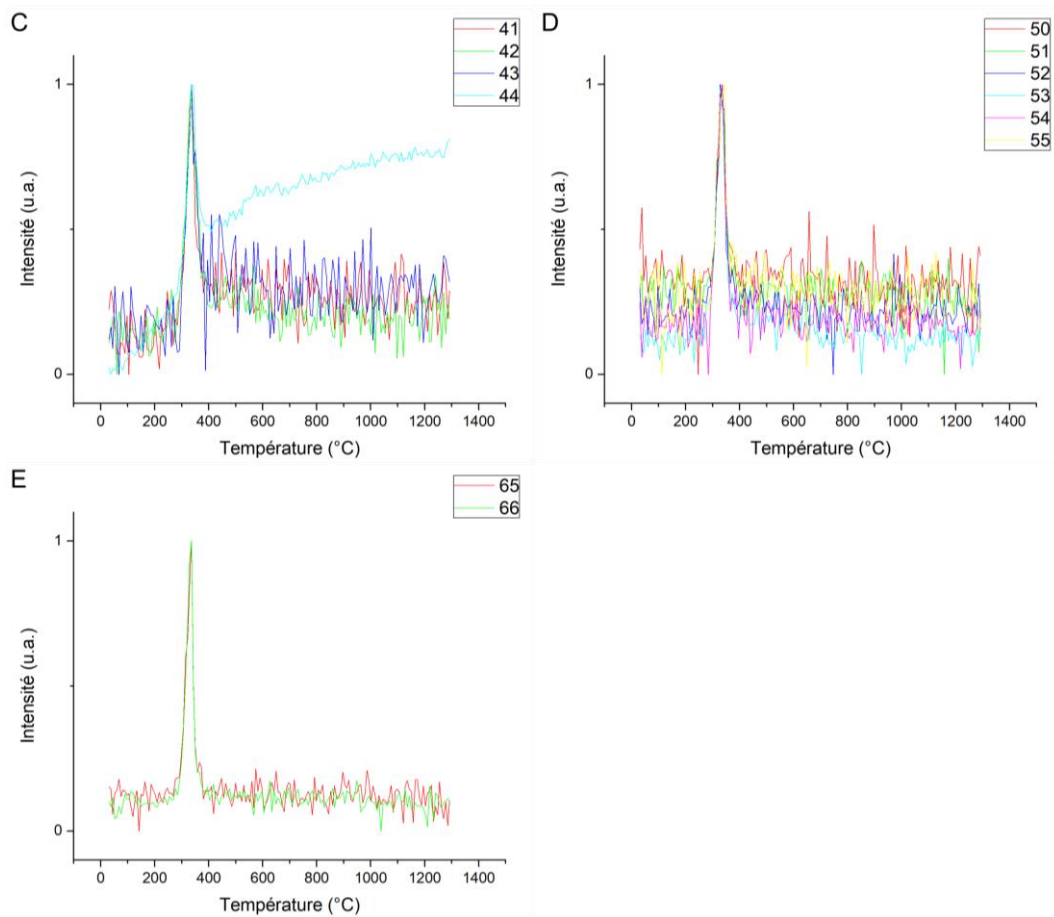
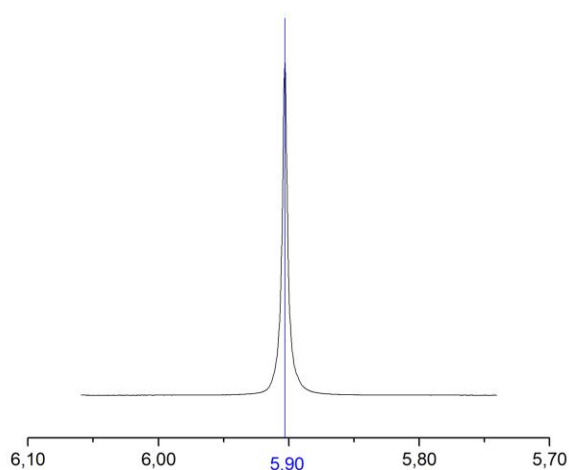


Figure 89 : Fragments détectés par spectrométrie de masse lors du traitement thermique du dichlorure de titanocène

L'analyse par spectroscopie de RMN, présentée en Figure 90, montre un signal unique pour les protons et les carbones de la structure. Le déplacement chimique des protons est observé à δ 5,90 ppm et à δ 119,5 ppm pour le carbone. La structure du titanocène est similaire à celle du zirconocène avec les protons et les carbones équivalents entre eux, ce qui explique le signal unique dans chaque spectre. Les déplacements chimiques observés ici sont plus importants que ceux obtenus dans le cas du précurseur de zirconium. Les protons et les carbones sont donc plus déblindés autour du titane, ce qui veut dire que celui-ci attire plus à lui les électrons de la liaison. Ceci peut s'expliquer par son électronégativité plus importante que le zirconium (1,54 pour Ti contre 1,33 pour Zr sur l'échelle de Pauling).

A



B

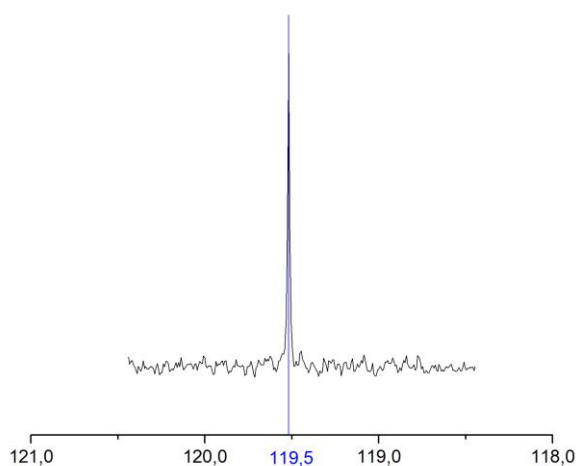


Figure 90 : Zones d'intérêt des spectres RMN A. du proton ^1H et B. du carbone ^{13}C du dichlorure de titanocène

IV.1.2.2. Précurseurs de l'aluminium

Deux précurseurs liquides d'aluminium ont été utilisés dans ces travaux, de la famille des trialkyls-aluminium : le triméthylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ou TMA) et le triéthylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ou TEA). Ces produits sont fortement réactifs avec l'oxygène et s'oxydent spontanément sous air. Ils doivent donc être manipulés avec précaution. Ils diffèrent par la longueur de la chaîne carbonée reliée à l'atome d'aluminium. Cette nuance permet de modifier la quantité de carbone apportée dans le système et donc d'ajuster la composition du système pour favoriser la formation des phases MAX.



Le précurseur TEA a été caractérisé en premier lieu, par le biais de la spectroscopie de RMN. Cela a été possible grâce à la rampe vide-argon permettant la préparation du tube de RMN sous atmosphère inerte. Sa structure montre que deux familles de protons et de carbones équivalents existent dans cette structure : ceux placés en α de Al et ceux à l'extrémité de la chaîne carbonée (soit en β de Al) (Figure 91). Les signaux attendus en spectroscopie de RMN ^1H sont de la forme d'un quadruplet pour les $-\text{CH}_2-$, qui possèdent trois protons voisins équivalents, et d'un triplet pour les $-\text{CH}_3$, avec deux protons voisins équivalents.

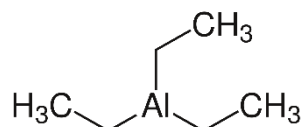


Figure 91 : Formule du triéthylaluminium

Par spectroscopie RMN du proton, 7 signaux ont été observés et non seulement deux, ce qui indique que le produit n'est pas identique à celui attendu (Figure 92). Ces signaux apparaissent pour des déplacements chimiques entre 0 ppm et 1,3 ppm puis à 3,5 ppm, et sont pour la plupart des signaux multiples.

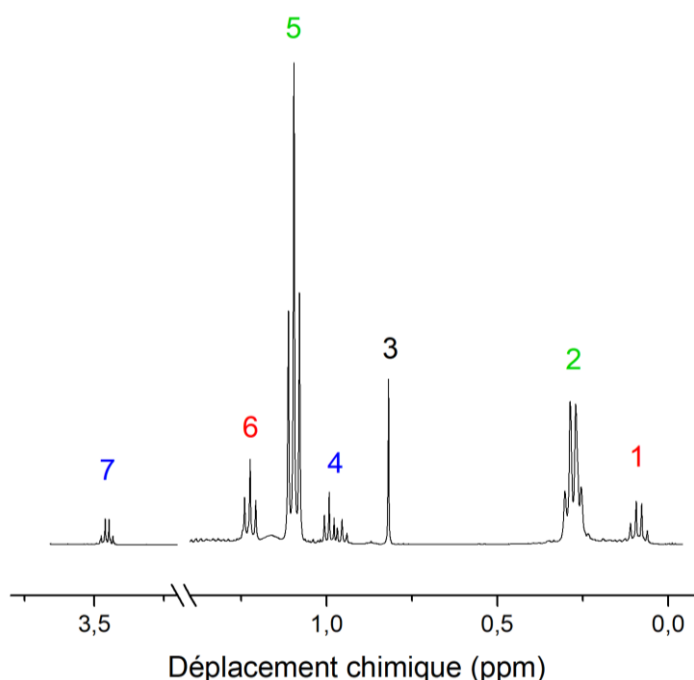


Figure 92 : Spectre RMN ^1H du précurseur triéthylaluminium

Afin de déterminer la proximité dans la structure des groupements responsables de tous ces signaux, leur constante de couplage J (Hz) a été calculée. En effet, deux protons portés par



des carbones voisins vont interagir (*i.e.* se coupler) entre eux et partageront la même fréquence de couplage. Celle-ci correspond à la différence de déplacement chimique ($\Delta\delta$ en ppm) observé entre deux pics du multiplet, multiplié par la fréquence du spectromètre. Dans des structures complexes, et présentant moins de symétrie, il est possible de trouver plusieurs constantes de couplage au sein d'un seul signal, lors du couplage simultané avec des protons non équivalents. Par exemple, le signal 4 est constitué de deux triplets proches en déplacement chimique. Le Tableau 34 récapitule les constantes de couplage de chaque signal observé. Les signaux 1 et 6, 2 et 5, et 4 et 7 sont corrélés deux par deux.

Tableau 34 : Multiplicité et constante de couplage des signaux RMN ^1H du triéthylaluminium

Numéro du signal	1	2	3	4	5	6	7	
Déplacement chimique (ppm)	0,09	0,28	0,82	0,95	0,99	1,09	1,22	3,45
Multiplicité du signal	Quadruplet	Quadruplet	Singulet	Triplet	Triplet	Triplet	Triplet	Quadruplet
Constante de couplage J (Hz)	8,18	7,94	-	7,07	8,0	8,18	7,07	

Afin d'étudier la dégradation du composé, il a été décidé de réaliser une seconde analyse de RMN après une nuit pour déterminer les signaux dus à cette altération. Le spectre RMN après une nuit, montré en Figure 93, permet de voir la disparition des signaux 2 et 5 et l'accentuation de l'intensité des signaux 1, 3, 4 et 7. Deux autres signaux, le 4' et 7', apparaissent sur le spectre.

Berlykh *et al.* [244] ont observé deux signaux, à δ 1,22 ppm (triplet, 3H) et δ 0,45 ppm (quadruplet, 2H), attribués respectivement à CH_3 et CH_2 . Cette observation est cohérente avec les signaux 5 et 2, décroissant en intensité avec le temps, qui correspondent vraisemblablement au TEA.



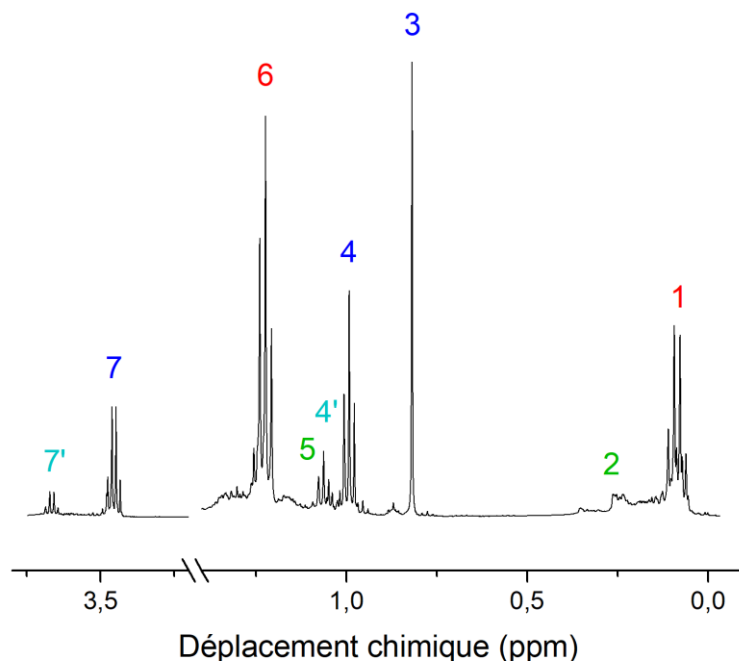


Figure 93 : Spectre RMN ^1H du triéthylaluminium après une nuit

Les autres signaux proviennent probablement de l'incorporation dans le composé d'atomes d'oxygène. Le triéthylaluminium, en présence d'oxygène, peut former de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. Fulmer *et al.* ont montré que, dans le toluène, la présence d'éthanol donne des signaux à δ 3,36 ppm (quadruplet), δ 0,97 ppm (triplet) et à δ 0,83 ppm (singulet) [245]. Les signaux 7, 4 et 3 sont cohérents avec la présence d'éthanol, venant de l'oxydation du TEA, dans le produit. Le couple 4' et 7' correspond probablement à un environnement très proche de celui-ci mais menant à des protons plus déblindés. Ces signaux apparaissant après un temps plus long, un atome d'oxygène supplémentaire pourrait s'être inséré dans la structure, par exemple. Les autres signaux du spectre sont plus difficiles à expliquer, du fait des nombreuses modifications possibles du composé de départ.

La signature en RMN du TEA ainsi que celle de deux autres composés dus sa dégradation rapide en présence d'oxygène a été mise en évidence par l'analyse RMN (Figure 94).

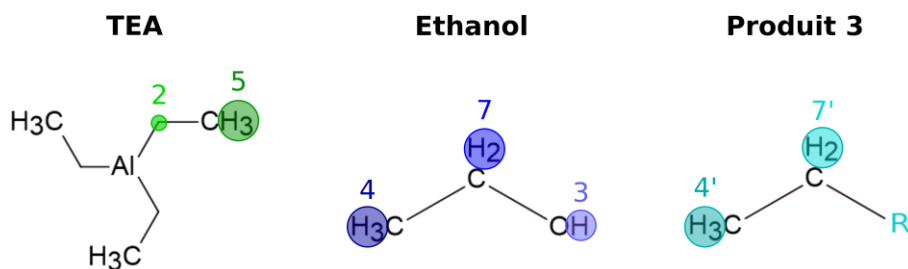


Figure 94 : Structures des produits identifiés lors de l'analyse du précurseur TEA en RMN ^1H et ^{13}C

Un autre précurseur d'aluminium, le triméthylaluminium (TMA) a aussi été utilisé dans ces travaux. Sa plus petite chaîne carbonée le rend plus réactif que le TEA. Son oxydation risquant d'être encore plus marquée, il n'a donc pas été caractérisé. Son spectre RMN a pu être trouvé dans la bibliographie. Tritto *et al.* [246] ont procédé à la préparation de l'échantillon en boîte à gants et analysé le composé à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, permettant de ralentir ainsi sa dégradation. Ils ont montré que les protons présentaient un déplacement chimique de $\delta -0,54\text{ ppm}$ dans ce composé.

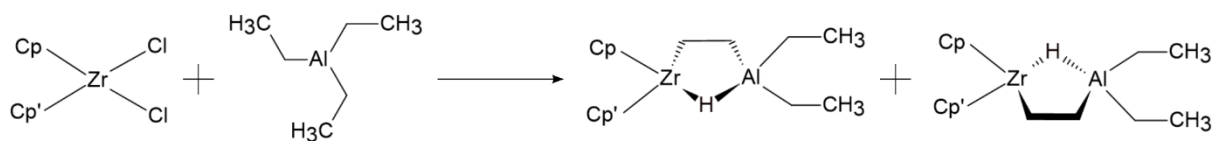
Ces deux composés, très sensibles à leur atmosphère, devront donc, dans tous ces travaux, être manipulés sous atmosphère inerte, pour éviter l'incorporation d'oxygène dans le système.

IV.1.3. Synthèse dans le système Zr-Al-C

Le protocole de synthèse sélectionné dans cette thèse est basé sur les travaux présentés par Parfenova *et al.* dans leur article « Stereocontrolled monoalkylation of mixed-ring complex $\text{CpCp}'\text{ZrCl}_2$ by lithium, magnesium and aluminum alkyls » et mentionné en IV.1.1 [200]. Les auteurs y rapportent la synthèse de deux composés énantiomères cycliques de composition $\text{CpCp}'\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Al}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$, contenant le zirconium et l'aluminium et des groupes $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$ et $-\text{H}$ pontants. Ces composés ont été obtenus à partir de dichlorure de zirconocène avec un cyclopentane modifié et de triéthylaluminium. Dans nos travaux, le précurseur de zirconium utilisé est du dichlorure de zirconocène non-modifié et un seul produit est attendu (Figure 95).



Selon Parfenova *et al.* dans « Stereocontrolled monoalkylation of mixed-ring complex CpCp'ZrCl₂ by lithium, magnesium and aluminum alkyls »



Dans nos travaux

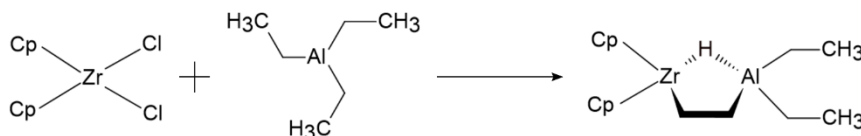


Figure 95 : Réaction de la synthèse présentée par Parfenova *et al.* [200] et celle réalisée dans ce travail

Dans ces travaux, aucun composé polymérique n'a donc été synthétisé. L'approche est plutôt de déterminer s'il est possible d'obtenir la céramique visée à partir de molécules de faible taille, avant une éventuelle transposition vers des macromolécules.

IV.1.3.1. Optimisation du protocole de synthèse

Le dichlorure de zirconocène est apporté à hauteur de 0,025 mmol et dissous dans 0,4 mL de toluène. Un volume de 0,04 mL de triéthylaluminium est ajouté à la solution refroidie préalablement à -78 °C. La solution est ensuite réchauffée jusqu'à température ambiante et les auteurs observent les complexes dès 20 min de réaction. Celle-ci est réalisée dans un tube RMN pour une analyse instantanée du système. Les quantités ont été multipliées par 10 dans ces travaux afin d'obtenir une masse suffisante pour permettre la caractérisation du produit final.

De plus, le bain réfrigérant à -78 °C indique l'utilisation de glace carbonique. Or celle-ci est difficile à se procurer et à stocker. L'intérêt du bain réfrigérant dans la synthèse étant de limiter l'exothermicité de la réaction et/ou de stabiliser les produits, il ne nous a pas semblé indispensable de refroidir aussi bas en température. Il a donc été décidé d'utiliser un mélange de glace et de sel pour refroidir les ballons de réaction. Différents mélanges de ce type existent, permettant de refroidir à des températures plus ou moins basses. Par exemple l'ajout de NaCl à 23 wt.% dans de la glace permet d'atteindre une température de -21 °C. Le chlorure de calcium hexahydrate (CaCl₂, 6 H₂O) permet d'atteindre les températures les plus basses avec ce type de bain, soit théoriquement -55 °C pour un mélange 100 g de sel pour 70 g de glace [247]. Ce mélange réfrigérant a été sélectionné pour ces synthèses. La température mesurée expérimentalement n'a pas été aussi basse, du fait probablement de l'inhomogénéité du



mélange par la présence de glaçons, mais la température mesurée d'environ $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a été considérée comme suffisante.

Du fait de la grande réactivité à l'oxygène des réactifs utilisés, notamment ceux contenant de l'aluminium, il est nécessaire de réaliser la réaction sous atmosphère inerte. Les premières expérimentations ont été réalisées sous cloche d'argon (Figure 96). Du gaz est apporté au-dessus du ballon de réaction et l'argon étant plus lourd que l'air, il chasse ce dernier. Cette technique est simple à mettre en œuvre en laboratoire et a donc été choisie pour commencer.

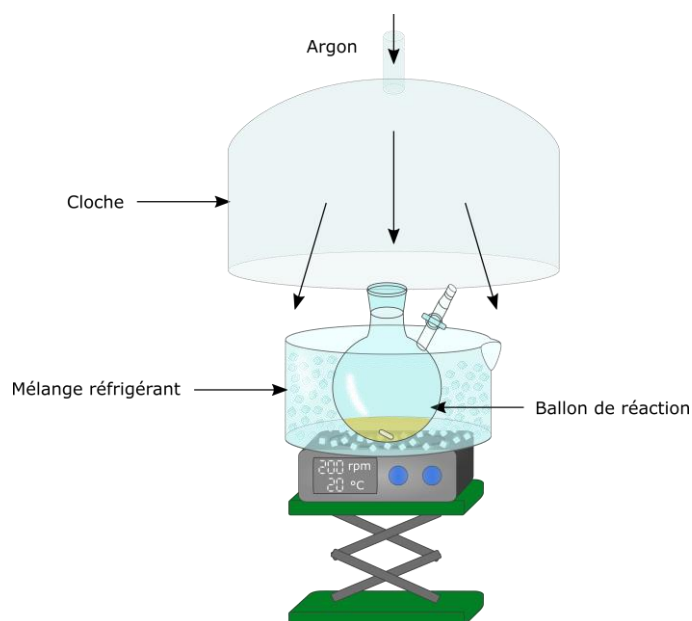


Figure 96 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse sous cloche d'argon

Le protocole de la synthèse consiste donc à dissoudre le précurseur métallique (dichlorure de zirconocène ou de titanocène) dans du toluène à température ambiante. Le ballon de réaction est alors refroidi au moyen du mélange réfrigérant. Le précurseur d'aluminium (triméthyl- ou triéthylaluminium) est ensuite ajouté au goutte-à-goutte. La solution est ramenée à température ambiante et laissée à réagir pendant plusieurs heures. Enfin, le solvant est extrait pour ne récupérer que le produit final. Il a été décidé de réaliser cette étape avec un évaporateur rotatif, sous vide, dans un premier temps.

Les paramètres de la synthèse, réalisée pour un temps de réaction de 2 h, à partir de dichlorure de zirconocène et de triméthylaluminium, sont présentés dans le Tableau 35. Le triméthylaluminium est ajouté en excès dans le mélange de réactifs avec un ratio 1:11,4,



Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

identique à celui utilisé par Parfenova *et al.* [200]. Le produit a été obtenu sous la forme d'une poudre de couleur jaune clair.

Tableau 35 : Paramètres de la synthèse à partir de $ZrCp_2Cl_2$ et TMA, sous cloche d'argon

		S1
Dichlorure de zirconocène (mg)	Quantité de matière (mol)	$0,25 \cdot 10^{-3}$
	Masse (mg)	75
Triméthylaluminium (mL)	Quantité de matière (mol)	$2,85 \cdot 10^{-3}$
	Volume (mL)	1,4
Toluène (mL)		4 mL
Temps de réaction		2 h
Masse de produit final		0,308 g

Le produit obtenu a été analysé par ATG, pour étudier sa stabilité thermique, jusqu'à une température de 1300 °C, sous argon. La Figure 97 montre que les pertes de masse successives se déroulent à environ 140, 200 et 360 °C puis, à plus haute température, vers 920 °C. Le rendement céramique de la synthèse S1 est de 52 wt.%.

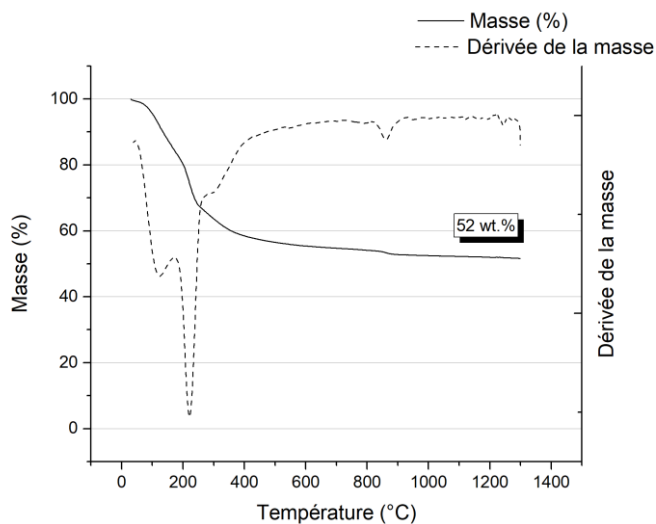


Figure 97 : Courbe ATG présentant la perte de masse du produit S1, préparé sous cloche d'argon

Les résidus après un traitement à 1300 °C, réalisé sous flux d'argon, ont ensuite été analysés par DRX pour connaître les phases présentes (Figure 98). Seules des phases oxydes,

la zircone et l'alumine, ont été détectées dans l'échantillon. Du carbone libre est aussi observé en quantité notable et produit le pic très large observé à 2θ 15-25°. Aucune phase carbure ou aluminure n'est identifiée dans l'échantillon.

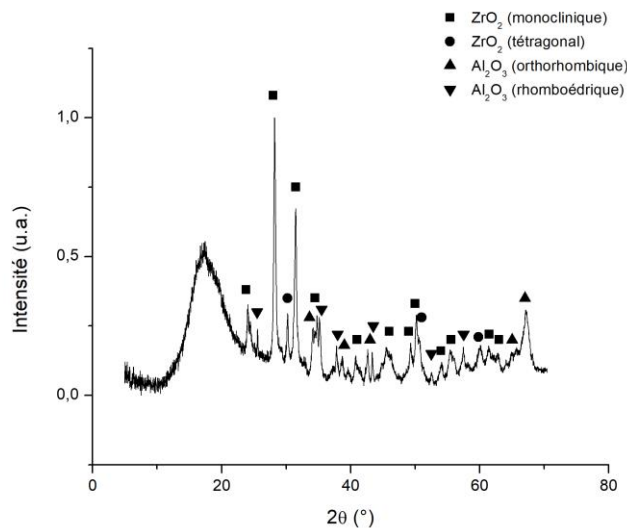


Figure 98 : Diffractogramme des résidus de **S1** après un traitement à 1300 °C sous argon

L'oxygène a donc été détecté en grande quantité dans l'échantillon final. Celui-ci provient certainement de l'atmosphère extérieure, malgré l'utilisation d'une cloche d'argon. Pour limiter sa présence, il a été décidé de procéder à des manipulations sous rampe vide-argon pour toutes les synthèses réalisées dans la suite de ces travaux. Avec cette technique, le ballon de synthèse reste toujours sous atmosphère inerte, ou sous vide. L'évaporation du solvant après synthèse est réalisée sur cette même rampe avec un piège à l'azote liquide. Le diffractogramme du produit obtenu lors de la synthèse **S2** après traitement thermique à 1300 °C est présenté en Figure 99. L'échantillon contient de nouveau deux phases oxydes de zircone (ZrO_2 monoclinique et tétragonal) mais seule la phase Al_2O_3 de structure rhomboédrique est présente. Par ailleurs, la phase carbure ZrC a été détectée dans le produit.

Ce protocole a donc été sélectionné car il permet de limiter l'apport d'oxygène dans le système et de mener à des phases non-oxydes, malgré la présence d'autres phases oxydes difficiles à supprimer. Pour la suite des travaux, les synthèses ont donc été réalisées avec la rampe vide-argon et le solvant a été extrait par évaporation par le biais de cette même rampe.



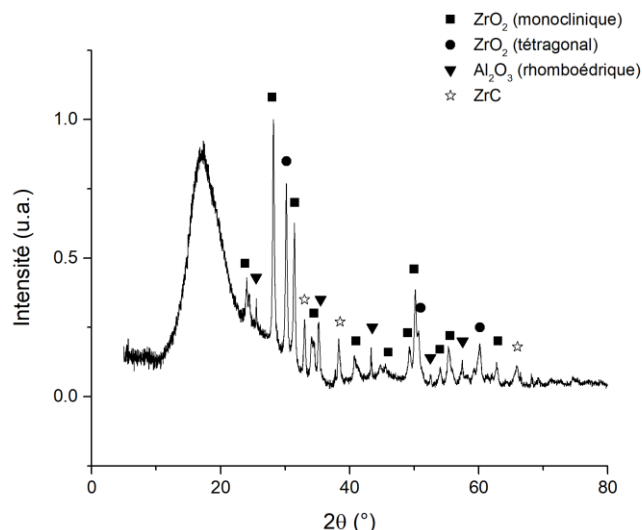


Figure 99 : Diffractogramme des résidus de **S2**, synthèse sous rampe vide-argon, après un traitement à 1300 °C sous argon

De nombreux paramètres peuvent ensuite être ajustés afin de moduler la composition ou le rendement céramique de cette synthèse, comme notamment le temps et la température de réaction. De plus, la constitution du mélange initial, *i.e.* la nature et la proportion des réactifs, influe également sur la proportion des éléments et la réactivité du système.

IV.1.3.2. Influence de la nature du précurseur en aluminium

L'influence sur la composition finale, de l'utilisation en tant que précurseur d'aluminium du triméthylaluminium ou du triéthylaluminium, a été étudiée. Les résultats des synthèses **S2** et **S3**, sous rampe vide-argon, réalisées en faisant réagir le précurseur de zirconium avec du TMA (**S2**) et du TEA (**S3**) pendant respectivement 2 heures et 4 heures ont été considérés. Les temps ont été estimés suffisamment proches pour ne pas impacter significativement les tendances observées.

La synthèse **S3** a donc été réalisée avec du TEA. Ce dernier étant conditionné à 25 wt.% dans du toluène, le volume à ajouter a été ajusté pour garder sa proportion identique dans le mélange. De plus, pour cette même synthèse, les quantités de matière ont été quintuplées par rapport aux essais précédents. En effet, la masse de produit obtenue après les synthèses **S1** et **S2** était faible (< 500 mg) et ne permettait pas de réaliser des caractérisations précises. En augmentant la quantité de réactif, plus d'un gramme de produit a pu être récupéré lors de **S3**. Les paramètres de synthèse sont présentés dans le Tableau 36.



Tableau 36 : Paramètres des synthèses **S2** et **S3** à partir de $ZrCp_2Cl_2$ et des deux précurseurs d'aluminium

	S2	S3
Dichlorure de zirconocène (mg)	75 mg	373 mg
Précurseur d'aluminium	Triméthylaluminium (mL)	1,4 mL
	Triéthylaluminium (mL)	-
	-	7,7 mL
Toluène (mL)	4 mL	20 mL
Temps de réaction	2 h	4 h

Les phases détectées par DRX après traitement thermique sont présentées en Figure 100 et sont identiques dans les deux cas.

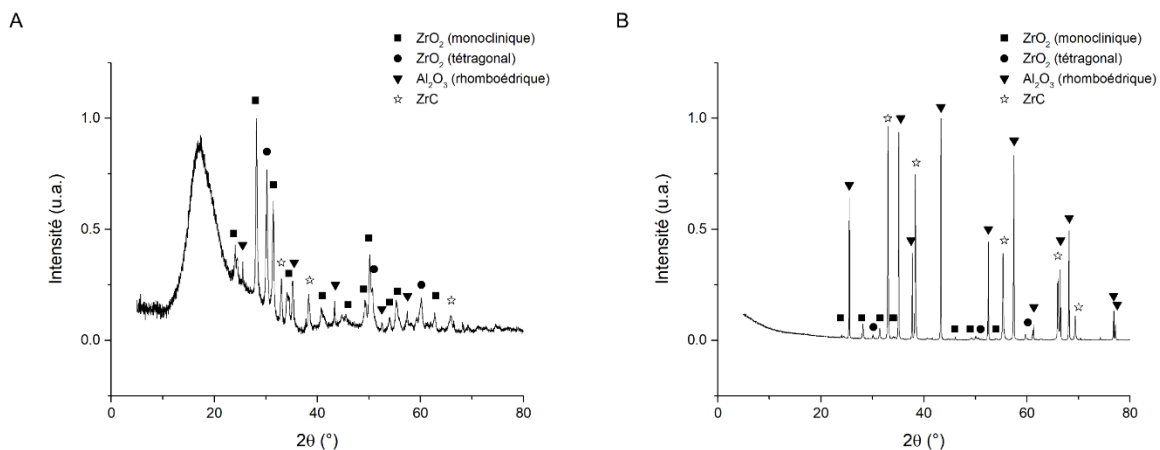
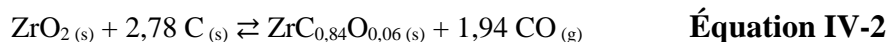


Figure 100 : Diffractogrammes des produits A. **S2** et B. **S3** après traitement thermique sous argon à respectivement 1300 °C et 1550 °C pendant 2 heures

Il faut noter que les produits n'ont pas subi le même traitement thermique : celui-ci a été modifié afin de vérifier la formation d'une phase carbure avec les deux précurseurs. En effet, le TMA possède une plus petite chaîne carbonée, et donc moins de carbone, que le TEA. Le produit de **S2** a été pyrolysé jusqu'à 1300 °C et celui de **S3** jusqu'à une température plus haute de 1550 °C. Cette différence explique que le pic large observé pour **S2** à environ 18° et qui correspond à du carbone libre n'apparaît pas pour le deuxième échantillon. En effet, une plus grande température a permis au carbone libre de réagir, et de réduire une partie des oxydes présents. La réaction de réduction de la zircone par le carbone libre (**Équation IV-2**) forme un

oxycarbure de formule $ZrC_{1-x}O_x$ [248]. Il est probable que le carbure ZrC détecté ici ne soit pas stœchiométrique mais soit partiellement substitué en oxygène, au regard de son environnement.



Aucune différence dans la nature des phases présentes dans les échantillons ne peut être retirée de ces résultats. Il semblerait donc que la nature du précurseur d'aluminium n'a que peu d'influence sur la composition finale du produit dans le système avec le zirconium.

IV.1.3.3. Influence du temps de réaction

Le temps de réaction a été augmenté, afin de s'assurer d'un avancement plus important. Deux synthèses ont été réalisées pour des temps de réaction de 4 heures (S3) et de 24 heures (S4), à partir de dichlorure de zirconium et de triéthylaluminium. Les paramètres de synthèse sont présentés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Paramètres des synthèses à partir de $ZrCp_2Cl_2$ et TEA, pour différents temps de réaction

	S3	S4
Dichlorure de zirconocène (mg)		373 mg
Triéthylaluminium (mL)		7,7 mL
Toluène (mL)		20 mL
Temps de réaction	4 h	24 h

Le produit récupéré, de couleur jaune, était un liquide même après extraction du solvant, contrairement aux synthèses réalisées précédemment menant à une poudre (Figure 101).



Figure 101 : Aspect du produit obtenu après retrait du solvant par réaction du dichlorure de zirconocène et de TEA, ici sous rampe vide-argon

Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

Chaque produit obtenu a été étudié par analyse thermogravimétrique pour connaître son rendement céramique (Figure 102). Pour 4 heures de réaction, 32 wt.% de résidus ont été obtenus contre 24 wt.% pour 24 heures de réaction. Sachant que le dichlorure de zirconocène seul mène à un rendement céramique de 2 wt.%, des composés possédant une meilleure stabilité en température sont vraisemblablement présents.

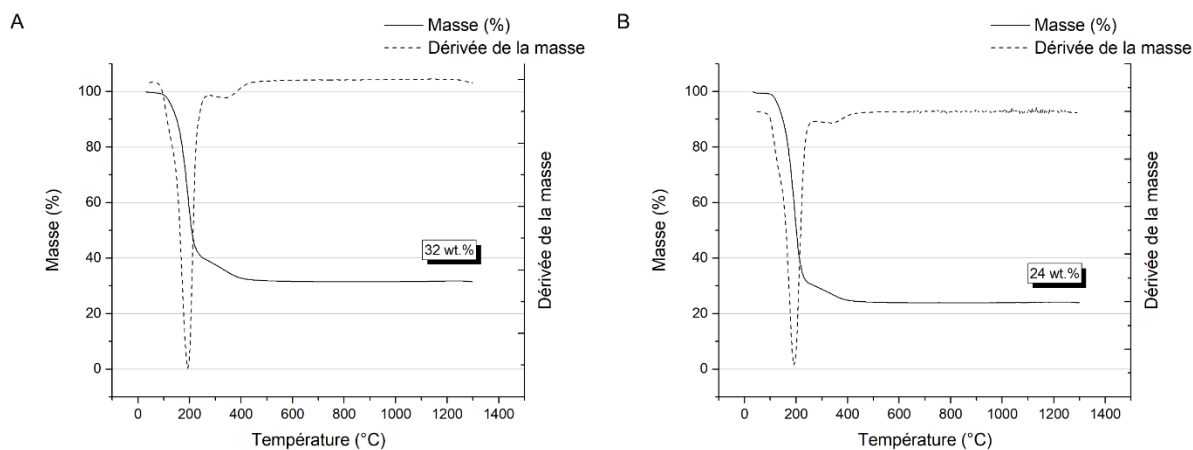
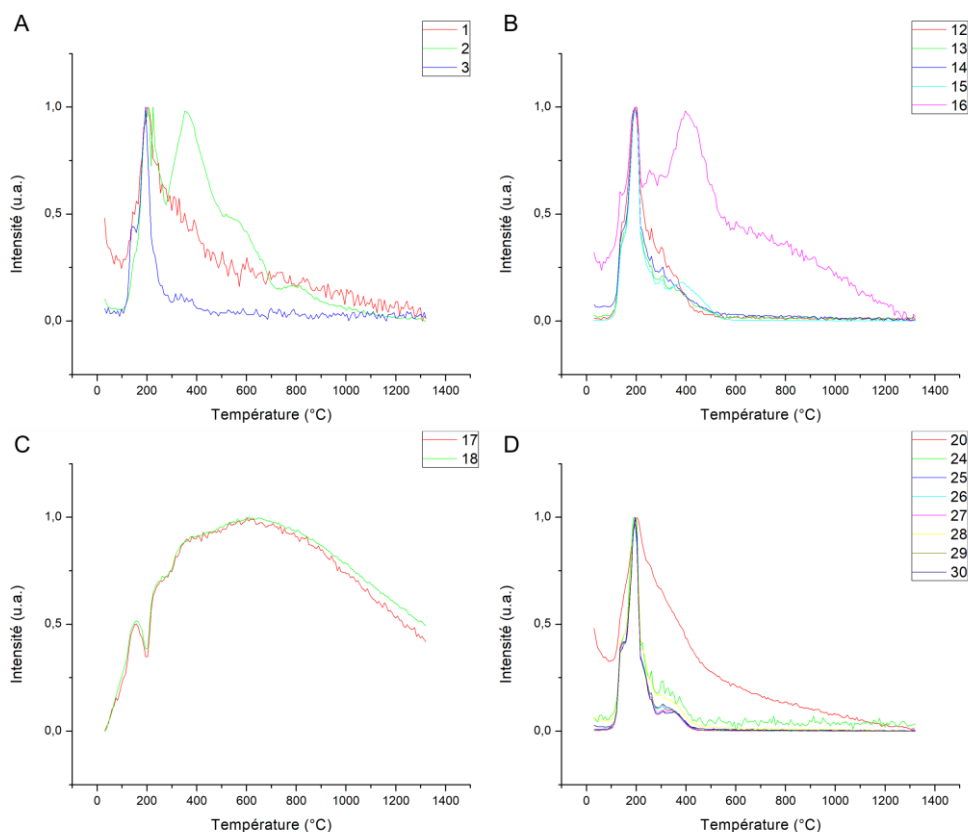


Figure 102 : Analyse ATG du produit de la synthèse A. **S3** et B. **S4**

L'analyse en spectroscopie de masse a montré que la décomposition des produits a formé de très nombreux fragments (Figure 103 et Figure 104).



Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

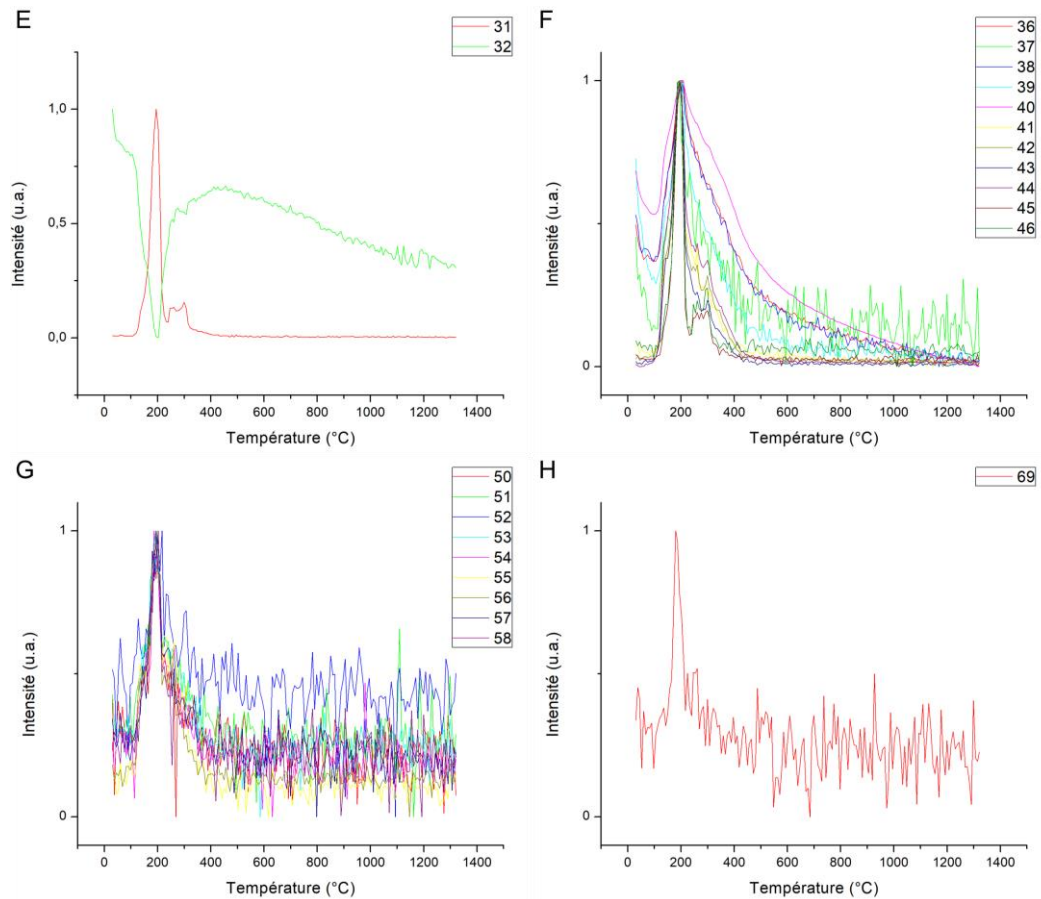


Figure 103 : Fragments détectés lors de la décomposition en température des deux produits **S3** et **S4**

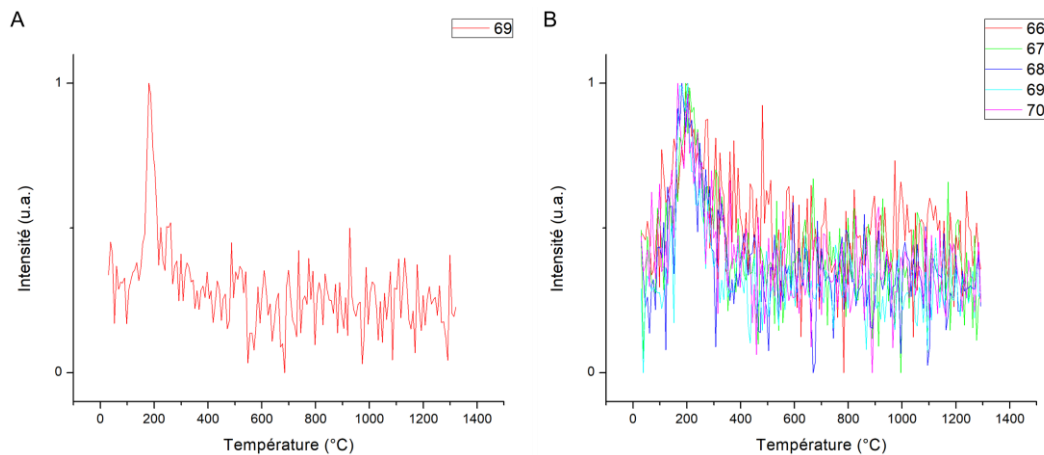


Figure 104 : Fragments de masse supérieure à $m/z = 60$ détectés A. dans le produit **S3** et B. dans le produit **S4**

Dans les deux produits obtenus, des fragments de masse $m/z = 1, 2$ (perte de H et H_2), $m/z = 12, 13, 14, 15$ et 16 (groupes méthyles $-CH_x$), $m/z = 17, 18$ (signe de la présence d'oxygène dans l'échantillon et de groupes $-OH$ et H_2O), $m/z = 24$ à 30 (perte de groupes



éthyles C_2H_x) ont été détectés. Le signal de masse 30, ainsi que celui à $m/z = 31$ peuvent correspondre à la perte de fragments contenant de l'oxygène comme $-CH_2O$ (masse de 30 u.m.a.) et $-OCH_3$ ou CH_2OH (masse de 31 u.m.a.). Les signaux de $m/z = 36$ à 44 proviennent de la détection de fragments de type propyles $-C_3H_x$. Les masses m/z de 45 et 46 peuvent être liées respectivement à des fragments de type CHO_2 ou CH_2O_2 et C_2H_5O ou C_2H_5OH . Les masses $m/z = 50$ à 58 sont cohérentes avec des fragments C_4H_x .

Dans **S3**, le fragment de masse la plus élevée, détecté à $m/z = 69$, pourrait concorder avec un alcane C_5H_9 ou un fragment oxydé C_4H_5O . Pour le produit **S4**, obtenu après 24 heures de réaction, des fragments sont détectés avec des masses de $m/z = 66, 67, 68, 69$ et 70, pouvant correspondre à des groupes alcanes (C_5H_6 à C_5H_{10}) ou à des fragments contenant de l'oxygène (C_4H_2O à C_4H_6O).

De nombreux composés ont été détectés par spectroscopie de masse, avec des masses variées sur la plage 1-70, dans les produits **S3** et **S4**. Une grande proportion des fragments sont des groupes alkyles, venant vraisemblablement de la décomposition des groupes cyclopentadiényles, présents dans les réactifs mais aussi probablement dans les composés synthétisés. Cette analyse gravimétrique a mis en évidence la présence d'oxygène par la détection de fragments oxydés. Cette contamination semblerait expliquer les rendements céramiques précédents. La synthèse **S3**, réalisée avec un temps de réaction plus court, présente un rendement céramique un peu plus important que la synthèse **S4**. Une théorie peut être avancée pour expliquer cette observation. Les composés synthétisés avec un temps plus court (**S3**) pourraient présenter une moins grande stabilité et donc être plus sensibles à la présence d'oxygène. Ils auraient alors subi une oxydation plus marquée, menant à un rendement céramique plus important. Une meilleure stabilité des composés obtenus après un temps plus long lors de la synthèse **S4** serait dans ce cas bénéfique.

Les produits obtenus, après une étape de pyrolyse à 1550 °C pendant 2 heures sous argon, ont été analysés par DRX pour connaître la nature des phases présentes (Figure 105).



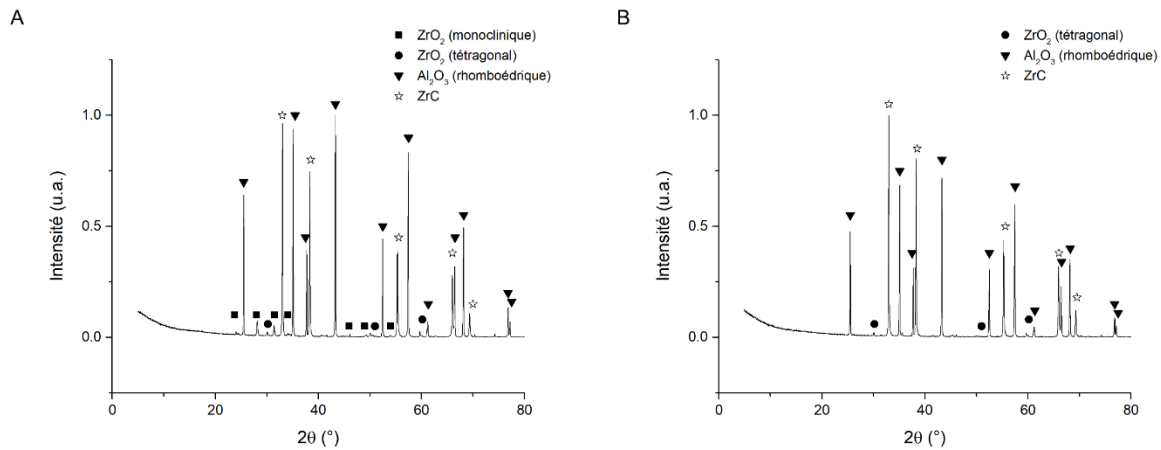


Figure 105 : Diffractogramme de A. **S3** et B. **S4**, après un traitement thermique à 1550 °C

Dans les deux produits, les phases oxydes ZrO_2 et Al_2O_3 sont détectées. La phase carbure ZrC est aussi présente. Dans le produit **S3**, ZrO_2 est présent dans deux formes allotropiques, en structure quadratique et monoclinique en faible quantité. La zirconite monoclinique n'est pas détectée dans le produit **S4**. La présence de cette phase pourrait être le signe de la faible taille des cristallites dans le produit **S3**, certaines structures cristallographiques pouvant être stabilisées pour de toutes petites tailles de grains, du fait de la plus petite énergie de surface libre de la forme quadratique par rapport à la forme monoclinique [249].

Par traitement Rietveld des diffractogrammes obtenus, il a été possible de déduire les proportions des phases principales détectées dans ces échantillons (Tableau 38).

Tableau 38 : Composition, en wt.% des phases présentes, des produits **S3** et **S4** après traitement thermique

	ZrC	Al_2O_3	ZrO_2 (tétraédrique)	ZrO_2 (monoclinique)
S3	12,8	84,2	0,2	2,8
S4	16,0	83,8	0,2	-

La phase Al_2O_3 est détectée majoritairement, à hauteur de plus de 80 wt.%. La phase carbure représente 12,8 wt.% pour **S3** et 16 wt.% pour **S4**. Un plus long temps de synthèse pourrait donc avoir permis de favoriser la présence de la phase carbure. Bien que cette synthèse ne présente pas le meilleur rendement céramique, il semble préférable, pour favoriser la composition de l'échantillon final, de réaliser des synthèses sur de plus longues durées.



En utilisant le protocole de synthèse établi précédemment, la réaction de dichlorure de zirconocène et de triéthylaluminium a permis d'obtenir un produit, après traitement thermique, contenant la phase non-oxyde ZrC. L'aluminium n'a été trouvé dans le produit que sous la forme d'un oxyde, du fait de la très forte réactivité de son précurseur avec l'oxygène. Le protocole de synthèse cherche à limiter au maximum sa présence en se plaçant sous vide ou atmosphère inerte pour les manipulations, mais sa présence est difficile à éliminer complètement. Il semblerait aussi qu'un plus long temps de synthèse permette d'améliorer la proportion finale en phase carbure. Celle-ci est nécessaire à la formation de phases MAX, par réaction avec une phase contenant de l'aluminium.

L'analyse des produits obtenus montre qu'il a été assez difficile de limiter la présence d'oxygène dans l'échantillon final, malgré l'optimisation du protocole de synthèse (Figure 106).

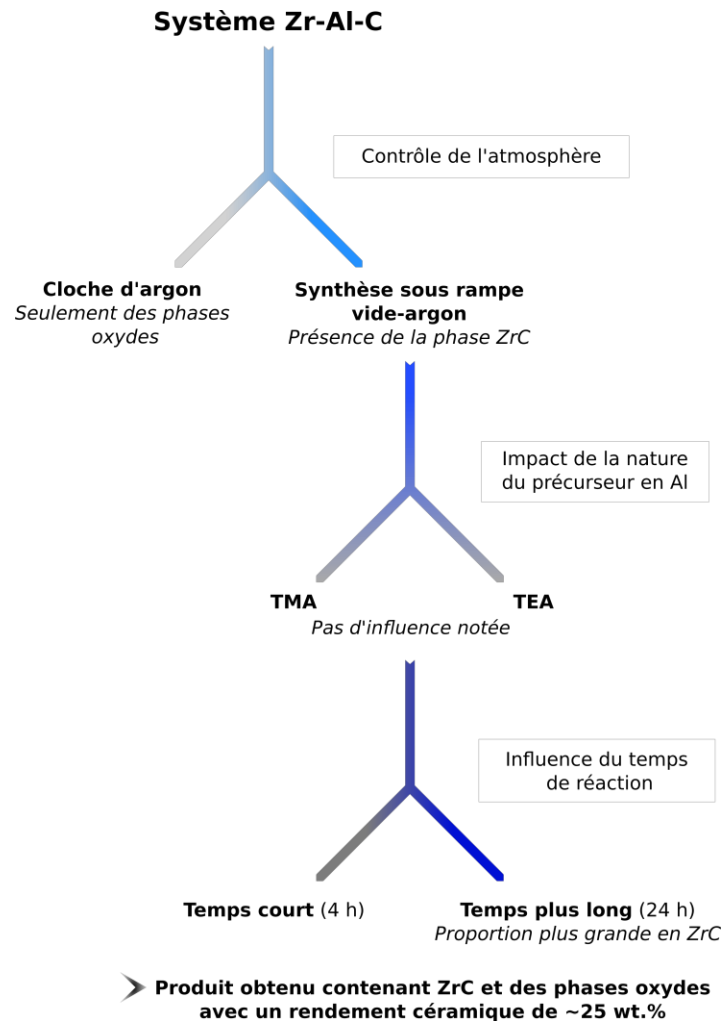


Figure 106 : Récapitulatif de l'optimisation du protocole réalisée dans le système Zr-Al-C



Les précurseurs utilisés y étant très sensibles, des précautions supplémentaires seraient nécessaires pour limiter cette présence. L'oxygène peut par exemple venir directement du dichlorure de zirconocène, celui-ci étant hygroscopique. Une autre étape critique est notamment celle de la mise en place dans les fours pour la pyrolyse, malgré le transport de l'échantillon sous atmosphère d'argon et l'ouverture sous flux d'argon du four. Ces difficultés ont ici empêché la formation en quantité suffisante d'une phase aluminure et donc a fortiori la formation d'une phase MAX.

Les phases MAX du système Zr-Al-C étant, même par des méthodes de synthèse plus conventionnelles, difficiles à obtenir, il a été décidé d'étudier ensuite le système Ti-Al-C. Le protocole de synthèse, défini et optimisé précédemment, a été utilisé.

IV.1.4. Synthèse dans le système Ti-Al-C

Des synthèses ont été réalisées en partant d'un précurseur métallique de titane et en le faisant réagir avec du TMA et du TEA, pour des durées de réaction de 60 heures. La durée de réaction a été augmentée pour prendre en compte la conclusion de la partie IV.1.3.3, soit qu'un temps de synthèse plus important permettait d'augmenter la proportion de phase carbure synthétisée. Les quantités de matière utilisées et les paramètres de synthèse sont rappelés dans le Tableau 39. Après extraction du solvant, le produit obtenu par l'utilisation de TEA est un solide alors que le celui obtenu avec le TMA a une consistance pâteuse. Les deux produits obtenus sont de couleur rouge.

Tableau 39 : Paramètres des synthèses S5 et S6 à partir de $TiCp_2Cl_2$, et de TMA ou TEA

	S5	S6
Dichlorure de titanocène (mg)	320 mg	
Précurseur d'aluminium	TEA 1,5 mL	TMA 1,3 mL
Toluène (mL)	20 mL	
Temps de réaction	60 h	

Les produits synthétisés ont été analysés par spectroscopie de RMN du proton et du carbone afin d'étudier leur structure. Les spectres présentés ci-après ne présentent que les



signaux associés aux produits, les signaux dus au solvant deutéré utilisé (toluène-d8) ont été masqués.

Le spectre RMN du produit **S5** (Figure 107) montre un pic singulet très intense à 0,82 ppm. L'analyse de la littérature disponible sur ce système nous a permis de connaître les composés secondaires susceptibles de se former lors de la réaction entre le dichlorure de titanocène et un trialkylaluminium. Tritto *et al.* [250] ont identifié deux signaux provenant du composé $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3\text{Cl}$ à $\delta = 5,66$ ppm (10H, Cp) et à $\delta = 0,80$ ppm (3H, CH_3), ce qui confirme la présence de ce composé dans le produit **S5**. D'autres signaux sous forme de singulets étant visibles dans la région 5 – 6 ppm, il est probable que d'autres composés possédant des Cp, mais avec des environnements différents de celui indiqué précédemment, soient présents [250].

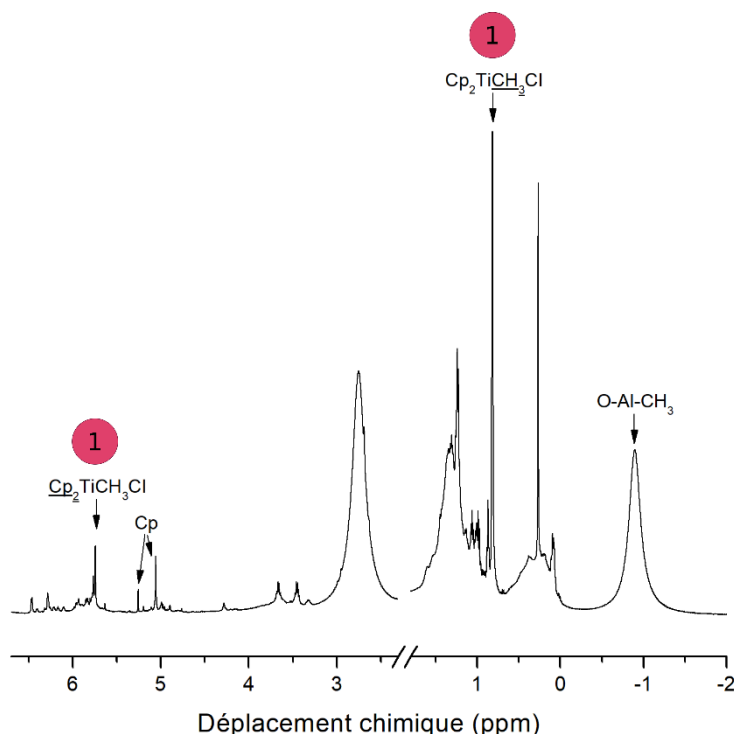


Figure 107 : Spectre de RMN ^1H du produit de la synthèse **S5**

Le reste du spectre présente des signaux relativement larges, dus à des variations dans l'environnement des protons. Ce phénomène peut apparaître lors de l'intégration dans la structure d'atomes d'oxygène et l'apparition de groupements oxygénés. Les réactifs utilisés étant très sensibles à sa présence, il est possible que cet élément ait été intégré à la structure des composés. Dans le spectre de **S5**, un signal est détecté à un déplacement chimique de -0,9 ppm qui peut correspondre au groupement $-\text{O}-\text{Al}-\text{CH}_3$, apparaissant lors de l'oxydation du triméthylaluminium en méthylaluminoxane (MAO) (Équation IV-3) [246,251]. Deux autres

signaux larges entre 1 et 1,5 ppm et autour de 2,8 ppm apparaissent aussi sur le spectre, qui correspondent à des protons plus déblindés, par exemple par la présence d'un oxygène supplémentaire dans la structure.



Il semble donc que le produit **S5** soit un mélange de différents composés, dont la plupart n'ont pas pu être identifiés. La présence du produit **Cp₂TiCH₃Cl** a néanmoins été confirmée. Malgré les difficultés rencontrées pour indexer tous les signaux, la principale information tirée de la caractérisation RMN du produit **S5** est la présence d'oxygène.

Le produit de **S6** a été obtenu par la réaction du précurseur en titane avec du triméthylaluminium. Les spectres ¹H et ¹³C de ce produit sont présentés en Figure 108. En plus de ceux-ci, une carte HSQC a été réalisée sur cet échantillon afin d'étudier plus précisément les corrélations entre les protons et les carbones de la structure (Figure 109).

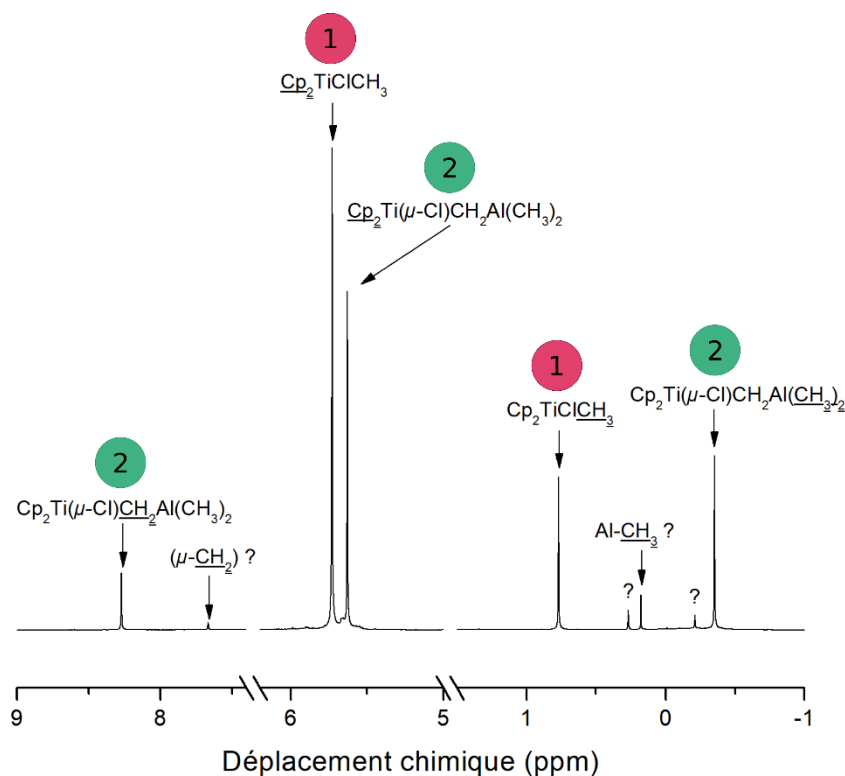


Figure 108 : Spectre de RMN ¹H du produit **S6**

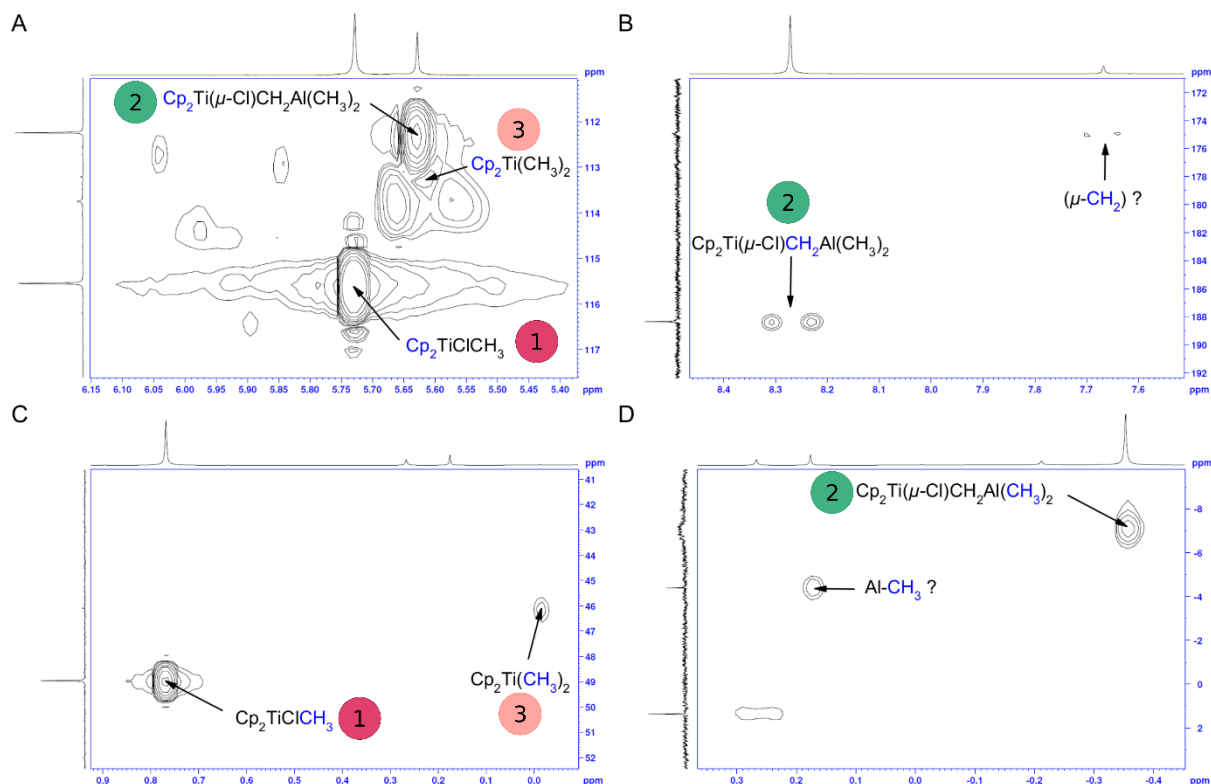


Figure 109 : Spectre RMN couplé ^1H et ^{13}C (carte HSQC) avec la présence A. des groupements Cp, B. des $-\text{CH}_2$ pontants, C. et D. des groupes $-\text{AlCH}_3$ ainsi que des signaux de plus faible intensité

Le composé visé ici, de formule $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$, portant Ti et Al sur son cycle à 4 atomes, a été caractérisé dans la littérature par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C [199,250,252]. Le groupement Cp donne un signal ^1H à δ 5,67 ppm, et à δ = 114 ppm en ^{13}C selon Ott *et al.* Le méthylène $-\text{CH}_2$ pontant correspond à un déplacement chimique très élevé (^1H δ = 8,28 ppm et ^{13}C δ = 188 ppm), du fait de sa proximité avec des groupes déblindants tels que $\text{Cp}_2\text{Ti-}$ et $-\text{Cl}$. Au contraire, les groupes $-\text{CH}_3$ liés à l'aluminium sont blindés avec un déplacement chimique à δ -0,28 ppm en ^1H , et δ -6,8 ppm en carbone selon Ott *et al.* Grâce à ces données de la littérature, la présence de ce composé dans le produit **S6** a pu être confirmée.

Le composé $\text{Cp}_2\text{TiClCH}_3$, qui se forme par substitution d'un chlore par un groupe méthyle dans le réactif Cp_2TiCl_2 , présente des signaux ^1H à δ 5,81 ppm (Cp, ^{13}C δ 115,5 ppm) et à δ 0,82 ppm (CH_3 , ^{13}C δ 49,3 ppm) [250,252]. Sa présence a donc été montrée dans les produits **S5** et **S6**.

Un troisième composé a pu être identifié dans le produit, bien que présent en très faible quantité. Les pics associés sont de faibles intensité et visibles seulement sur des agrandissements de la carte HSQC (Figure 109). Il s'agit du diméthyltitanocène, appelé aussi

Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

réactif de Pétasis, de formule $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$. Dans la littérature, deux signaux lui sont attribués à δ 5,67 ppm en ^1H (Cp, ^{13}C à δ 113,2 ppm) et à δ 0,06 ppm (CH_3 , ^{13}C à δ 46,3 ppm).

D'autres pics, appartenant à des composés minoritaires, sont présents sur le spectre mais n'ont pas pu être attribués à une structure. Ainsi, le produit de **S6** est un mélange de différents composés (Figure 110).

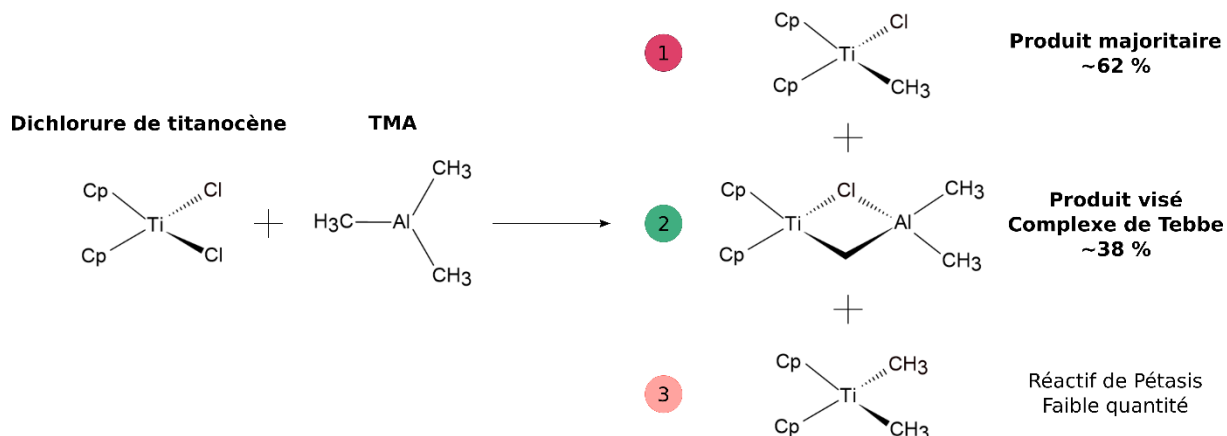


Figure 110 : Composés présents par la synthèse **S6** à partir de dichlorure de titanocène et de TMA pour 60 heures de réaction

Deux produits majoritaires ont été détectés après la synthèse **S6**, après réaction entre le dichlorure de titanocène et le triméthylaluminium : les composés $\text{Cp}_2\text{TiClCH}_3$ et $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$. Grâce à l'intégration de ces signaux, il a été possible de déterminer les proportions de ces deux composés dans le produit (Tableau 40). Le composé visé, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$, est donc présent en deux fois moins grande quantité que le composé $\text{Cp}_2\text{TiClCH}_3$.

Tableau 40 : Déplacements chimiques observés et proportions des deux composés identifiés dans le produit **S6**

	$\text{Cp}_2\text{TiClCH}_3$ (■)			$\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ (■)		
	Groupe	^1H	^{13}C	Groupe	^1H	^{13}C
Déplacements chimiques δ observés	Cp	5,73 ppm	115,6 ppm	Cp	5,63 ppm	112,2 ppm
	CH ₃	0,77 ppm	49,0 ppm	$\mu\text{-CH}_2$	8,27 ppm	188,3 ppm
				CH ₃	-0,35 ppm	-7,3 à -6,8 ppm
Proportions relatives		62 %			38 %	



Le produit de **S6** est composé de relativement peu de molécules majoritaires différentes, notamment comparé au produit **S5**. Il semble aussi que la présence d'oxygène soit moins importante dans ce cas, ce qui pourrait être confirmé par analyse élémentaire de l'oxygène. La meilleure réactivité du TMA, comparé au TEA, peut avoir permis d'obtenir un meilleur avancement et donc un produit final plus proche de ce que nous recherchions, avec notamment la présence du composé mixte cyclique $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$.

Les produits de **S5** et **S6** obtenus ont été caractérisés par ATG couplée à de la spectroscopie de masse pour connaître leur stabilité thermique et la nature des fragments dégagés lors de leur dégradation (Figure 111).

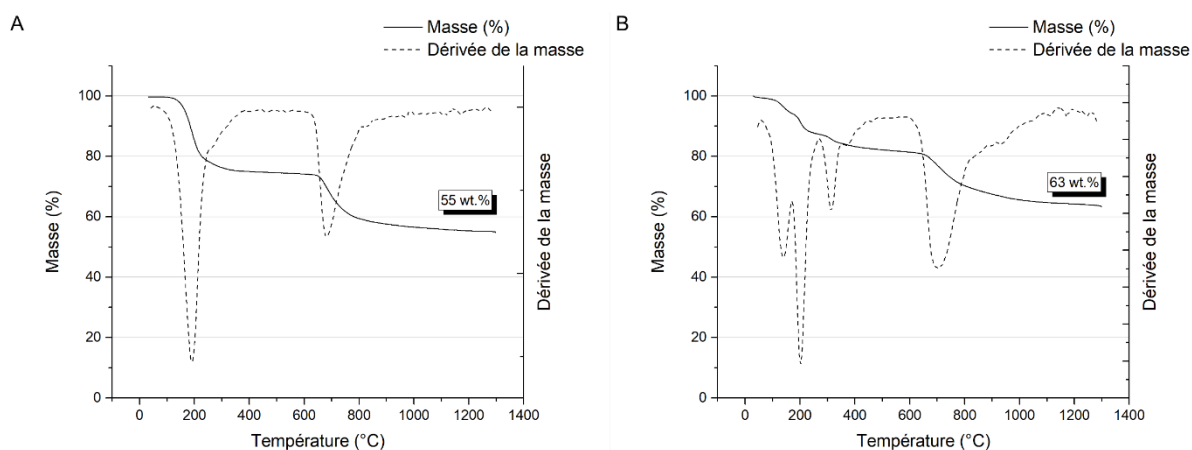


Figure 111 : Courbes ATG des produits A. **S5** et B. **S6** pour un traitement thermique sous argon à 1300 °C

Le produit de **S5**, après un traitement de 1300 °C, présente un rendement céramique d'environ 55 wt.% avec deux pertes de masse distinctes à 200 et 680 °C. Cette tendance est différente de ce qui a été observé précédemment, où les produits de synthèse se décomposaient à des températures inférieures à 300 °C, puis avaient une masse relativement stable. La spectroscopie de masse a permis de déterminer les types de groupements qui se volatilisent à ces températures. Les dégagements gazeux observés aux alentours de 200 °C sont principalement constitués d'hydrogène H et H₂ (m/z = 1 et 2), de fragments de groupes méthyle -C, -CH, CH₂ et -CH₃ (m/z = 12, 13, 14 et 15), de fragments éthyle -CH_x-CH_x (m/z = 24, 25, 26, 27, 28, 29 et 30), de groupes propyle -CH_x-CH_x-CH_x (m/z de 40 pour C₃H₄ à 44 pour C₃H₈) et de fragments possédant une fonction cétone ou alcool comme CH₂OH ou CH₃O pour

Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

$m/z = 31$ et CHO_2 ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ pour $m/z = 45$. Les dégagements détectés à une température plus importante d'environ $680\text{ }^\circ\text{C}$ correspondent à la perte de dihydrogène H_2 .

Le produit de la synthèse **S6** présente un rendement céramique légèrement plus important de 63 wt.% et quatre pertes de masse distinctes à 140, 200, 315 et $700\text{ }^\circ\text{C}$. Les pertes à plus basse température ($< 150\text{ }^\circ\text{C}$) correspondent à la perte de groupes méthyle $-\text{CH}_x$ ($-\text{C}$ à $-\text{CH}_4$, $m/z = 12$ à 16), éthyle $-\text{C}_2\text{H}_x$ ($-\text{CH}-\text{CH}$, $-\text{CH}-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ pour $m/z = 26$, 27 et 29) et propyle $-\text{C}_3\text{H}_x$ (C_3H_5 à C_3H_8 pour $m/z = 41$ à 44). La perte de ces fragments commence donc à plus basse température que dans le cas de la synthèse **S5** à partir de triéthylaluminium. À $200\text{ }^\circ\text{C}$, la perte d'hydrogène H_2 ($m/z = 2$), de fragments méthyle ($m/z = 12$ à 16) et éthyle ($m/z = 29$ seulement, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) est détectée. La perte de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ($m/z = 42$) est associée à la perte de masse à $315\text{ }^\circ\text{C}$. La diminution de masse à $700\text{ }^\circ\text{C}$ correspond à la perte de H_2 ainsi que de groupements $\text{CH}-\text{CH}_2$. La constitution des produits obtenus par la synthèse **S6** semble donc avoir limité la production de fragments volatils en température.

Les produits ont été pyrolysés sous argon pour retirer la partie volatile. Différentes températures de pyrolyse ont été testées pour connaître l'évolution de la composition du produit de la synthèse **S6** (Figure 112). La phase Ti_2AlC ayant été synthétisée par frittage naturel autour de $1400\text{ }^\circ\text{C}$, le traitement thermique a été réalisé à des températures comprises entre 700 et $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

Après un traitement thermique à $700\text{ }^\circ\text{C}$, les phases oxydes Al_2O_3 ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - système quadratique), TiO_2 et Ti_3O_5 sont détectées ainsi que la phase aluminure TiAl_2 . Du carbone libre est aussi présent en grande quantité dans l'échantillon. À $1000\text{ }^\circ\text{C}$, l'alumine se transforme en corindon, qui cristallise dans le système rhomboédrique. Deux phases oxydes de titane ont également été synthétisées : Ti_3O_5 et Ti_4O_7 . Pour un traitement à $1200\text{ }^\circ\text{C}$, les phases oxydes Al_2O_3 (corindon) et Ti_2O_3 sont observées. La phase oxycarbure de composition $\text{TiC}_{0,4}\text{O}_{0,6}$ peut venir de la réduction progressive de TiO_2 en présence de carbone libre. Pour une température supérieure de $1400\text{ }^\circ\text{C}$, la phase corindon est accompagnée d'une phase oxycarbure d'aluminium $\text{AlC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$. La phase carbure TiC et la phase aluminure TiAl_3 sont détectées à cette température. La présence simultanée d'une phase carbure et d'une phase aluminure binaire, est une bonne nouvelle. Dans les bonnes conditions de traitement thermique, celles-ci pourraient mener à la formation de phases MAX. La quantité de phases oxydes ainsi que la relative faible proportion de phase aluminure explique néanmoins l'absence de phases MAX dans cet échantillon.



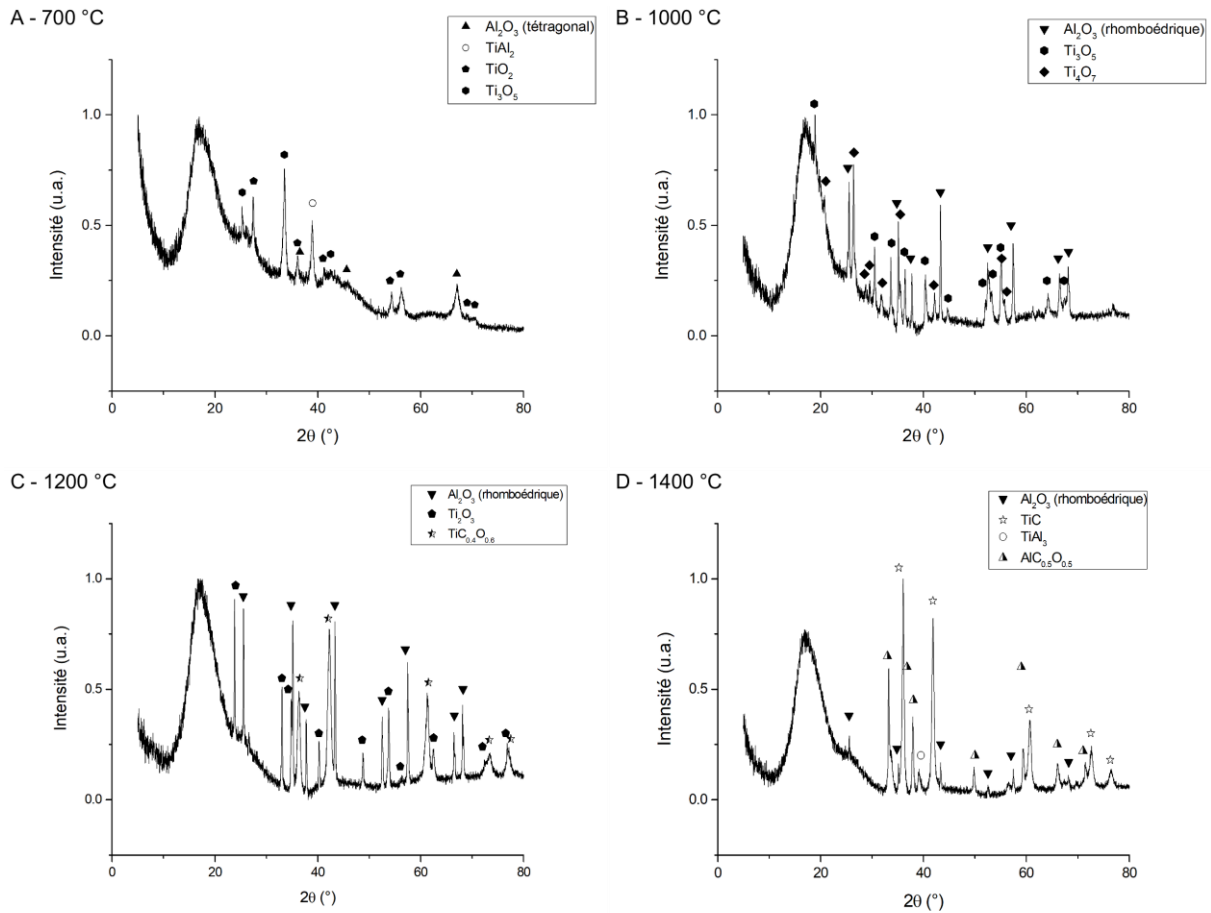


Figure 112 : Composition du produit **S6** après un traitement thermique à différentes températures A. 700 °C, B. 1000 °C, C. 1200 °C et D. 1400 °C

Le traitement thermique du produit **S5**, à 1400 °C, dont le diffractogramme n'est pas présenté ici, a conduit à un échantillon comprenant la phase carbure TiC et la phase corindon seulement. Cet échantillon, en accord avec les observations faites grâce à l'ATG et la RMN a donc certainement été plus oxydé que le produit **S6**, empêchant la formation d'une phase aluminure.

IV.1.5. Conclusion

Les synthèses dans les systèmes Zr-Al-C et Ti-Al-C ont donc été étudiées dans ces travaux, par réaction entre un dichlorure de métallocène et un précurseur d'aluminium. Deux précurseurs ont été sélectionnés : le triméthylaluminium et le triéthylaluminium, afin d'adapter la quantité de carbone apportée au système. Le protocole de synthèse a été ajusté pour limiter la présence de l'oxygène et favoriser la présence des phases carbures et aluminures dans l'échantillon après traitement thermique et le départ des fragments volatiles.

Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

La synthèse à partir de dichlorure de zirconocène n'a pas mené à une phase aluminure Zr_xAl_y en quantité notable, bien que la phase ZrC ait été présente. En utilisant du dichlorure de titanocène, avec du triméthylaluminium, le gain d'activité sur le précurseur d'aluminium a permis d'obtenir le complexe mixte visé ($Cp_2Ti(\mu-Cl)CH_2Al(CH_3)_2$), à hauteur de 38%. De plus, après traitement thermique à 1400 °C pendant 3 heures, l'échantillon contient la phase carbure TiC et la phase aluminure $TiAl_3$ (Figure 113). Deux phases oxydes, de composition Al_2O_3 et $AlC_{0,5}O_{0,5}$, sont également présentes. L'échantillon paraît néanmoins avoir subi une oxydation moins marquée, avec la détection de moins de fragments oxydés par ATG et RMN. Ceci pourrait être confirmé par une analyse élémentaire de l'oxygène contenu dans l'échantillon.

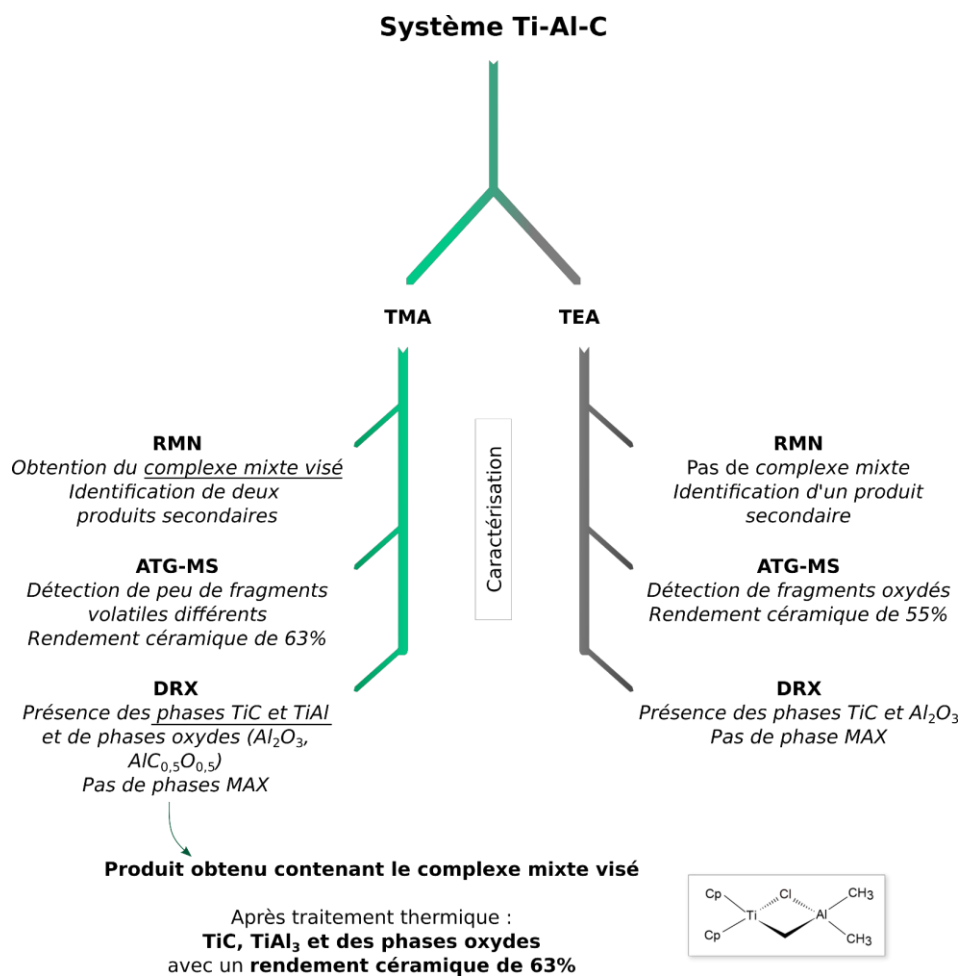


Figure 113 : Résumé des synthèses réalisées dans ces travaux par voie PDC dans les systèmes Zr-Al-C et Ti-Al-C

Ces phases, si présentes dans les bonnes proportions, peuvent réagir pour former une phase MAX. La présence d'oxygène dans le système reste néanmoins un frein à la composition finale des échantillons. Ces points constituent donc une perspective de l'exploration de ces

systèmes réalisée dans ces travaux. Plusieurs pistes sont envisagées pour limiter l'intégration de l'oxygène dans le système.

Comme vu dans ces travaux, le temps de réaction influe sur la composition finale de l'échantillon, et notamment sur la proportion de phase carbure synthétisée. L'impact de la température de réaction pourrait également être étudié. De plus, la nature et la stœchiométrie des réactifs dans le mélange initial permettrait de faire varier la proportion de chaque élément et donc la réactivité du système. Du carbone supplémentaire pourrait, par exemple, être amené par un autre précurseur. Ce dernier engendrerait un environnement plus réducteur et, vraisemblablement, la diminution de la proportion de phases oxydes après traitement thermique. Il est également possible d'envisager des traitements thermiques sous atmosphère réductrice dont les paramètres tels que le temps ou la température mèneraient à la consommation d'une partie des phases oxydes présentes.

De nouveaux réactifs tels que $ZrCl_4$ et $TiCl_4$ pourraient également remplacer les précurseurs de type métallocène utilisés dans ces travaux. Ceux-ci pourraient engendrer une structure polymérique, lors d'une phase de réticulation, de stabilité thermique différente de celles présentées par les composés de faible taille synthétisés ici. Il serait aussi possible d'ajouter, dans le mélange de départ un composé organomagnésien, avec une affinité avec l'oxygène encore plus importante que celle présentée par les réactifs. L'oxydation serait donc préférentiellement réalisée sur ces composés, qui devraient par la suite être extraits du produit de synthèse.

Bien qu'aucune phase MAX n'ait été obtenue ici, la synthèse par cette voie, en utilisant des précurseurs céramiques liquides, reste originale et prometteuse, aucun article n'étant été publié à notre connaissance sur l'exploration de ces systèmes.



IV.2. Ablation chimique de Ti_2AlC et caractérisations de la phase MXène Ti_2C obtenue

Dans le **Chapitre III**, la synthèse de la phase MAX Ti_2AlC par les techniques de frittage naturel, fusion à l'arc et SPS a été étudiée. Comme présenté dans le **Chapitre I**, les phases MAX peuvent être traitées chimiquement avec une solution fluorée pour retirer l'élément A de la structure et former un composé bi-dimensionnel (MXène). Les poudres de Ti_2AlC de départ, obtenues par synthèse par frittage naturel ou SPS, ont été sélectionnées pour contenir plus de 90 wt.% de Ti_2AlC , et broyées pour atteindre une taille de grains d'environ $d_{50} = 5 \mu m$. L'utilisation d'acide fluorhydrique pour réaliser cette étape est la plus décrite dans la littérature et a constitué la première partie de nos expérimentations. Une deuxième technique, utilisant un sel fluoré et un acide, est aussi décrite dans la littérature. Cette technique forme HF *in situ* et présente l'avantage de permettre une attaque moins prononcée avec des concentrations locales plus faibles et donc de moins dégrader le matériau.

Après attaque, les poudres sont rincées par ajout d'eau distillée et centrifugation selon le protocole explicité par Alhabeb *et al.* [253]. Lors de cette étape, les feuillets de MXènes sont séparés du surnageant acide qui est ensuite retiré. Les MXènes absorbant les rayonnements avec des longueurs d'onde dans le visible, la couleur de ce surnageant donne une indication sur la présence de phases MXène. En effet, une solution colloïdale de Ti_2CT_x donne une couleur violette à la solution (absorption dans le vert, autour de 500 nm) et la présence de $Ti_3C_2T_x$ se traduit par une couleur verte (absorption dans le violet, vers 750 nm) [254]. Cette opération de rinçage est répétée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La solution est ensuite filtrée sur Büchner avec un filtre PVDF de diamètre de pore 0,22 μm et séchée en étuve pour une nuit.

Pour déterminer la présence de la phase MXène Ti_2C recherchée, le produit obtenu est analysé par DRX. Cette phase possède une signature caractéristique : seuls les pics (001) de la structure de Ti_2AlC apparaissent, plus larges et à des angles de diffraction plus faibles. En effet, la symétrie de la structure n'est conservée que selon l'axe *c* et, dans la phase MXène, la distance interréticulaire $d_{(001)}$ est agrandie, du fait de l'intercalation d'ions entre les feuillets lors de l'attaque chimique. Les pics caractéristiques de Ti_2CT_x sont donc observés à environ $2\theta 7^\circ$, 33° et 60° .

La microstructure du produit est observée par MEB, car l'attaque chimique modifie l'aspect des grains. Une structure de type « accordéon » peut être observée, notamment quand l'attaque est réalisée avec un acide concentré. En effet, le dégagement de H_2 gazeux, produit de la réaction entre l'acide et la phase MAX, sépare les feuillets et celui-ci est d'autant plus brutal



que l'acide est concentré. Cette observation est couplée à l'utilisation de l'EDS afin de vérifier la composition des grains observés. Dans la littérature, un ratio Ti:C:O:F de 40:20:20:20 est observé pour Ti_2C , prenant ainsi en compte la substitution de Al par des groupements terminaux de type $-OH$, $-O$ et $-F$ [255,256].

IV.2.1. Utilisation d'acide fluorhydrique

Dans la littérature, l'attaque chimique de Ti_2AlC a été réalisée par Naguib *et al.* à température ambiante, avec une solution de HF à 10% pendant 10 heures [255]. Le rendement de l'attaque est de 60 wt.%. Le paramètre de maille c du matériau augmente, passant d'une distance interréticulaire d_{002} de 13,6 Å à 15,04 Å après ablation.

La concentration de la solution acide et le temps d'attaque influence le taux d'avancement de l'ablation et donc la qualité du produit obtenu. Des conditions d'ablation trop modérées ne permettent pas d'extraire la totalité de l'aluminium de la structure et des conditions trop sévères mènent au retrait combiné de l'aluminium et du titane, voire à la décomposition des feuillettes de MXènes dans la solution acide [255,257]. Naguib *et al.* ont ainsi dissous complètement Ti_2AlC avec l'utilisation d'une solution de HF à 50% pendant 2 heures. Ils ont aussi montré que des conditions d'ablations trop sévères menaient à la formation de composés fluorures ternaires tels que Ti_2AlF_9 [258].

IV.2.1.1. Influence de la concentration d'acide

Pour commencer, les conditions d'ablation présentées dans la littérature ont été reproduites et la concentration en acide fluorhydrique a été fixée à 10%. Le choix du temps de traitement a ici été conditionné par les horaires d'ouverture du laboratoire. En effet, après l'attaque chimique, la poudre récupérée doit être rincée, filtrée et mise à l'étuve. La durée de traitement a donc été réduite à 7 heures afin de pouvoir réaliser toutes ces étapes sans précipitation.

Le rendement massique de l'étape d'ablation peut être calculé comme la masse de produit obtenue sur la masse de poudre initiale traitée. En théorie, le rendement maximal est proche de 1. En effet, lors de l'ablation, l'aluminium est retiré de la structure mais des groupes terminaux ($T = O, OH, Cl, F$) s'adsorbent sur la surface du feuillet Ti_2CT_x . Dans la bibliographie, des rendements d'environ 60 wt.% ont été observés pour l'ablation de Ti_2AlC , à cause de pertes lors de la centrifugation et de la filtration [255]. Ici, 1 gramme de poudre a été traité et 100 mg de produits ont été obtenus, ce qui correspond à un rendement de 10 wt.%. Bien que de la poudre puisse être perdue lors de certaines étapes du protocole, cette valeur reste assez



faible. Aucun pic assimilable à la présence de Ti_2C n'est visible sur ce diffractogramme. Le produit obtenu contient la phase initiale Ti_2AlC en grande quantité, comme vu en Figure 114. Lors des étapes de lavage et de centrifugation, après l'attaque chimique, il a été rapporté que les phases initiales n'ayant pas été ablatées peuvent être retirées [259]. Dans ce cas, la phase initiale Ti_2AlC n'a été, au mieux, que partiellement lavée.

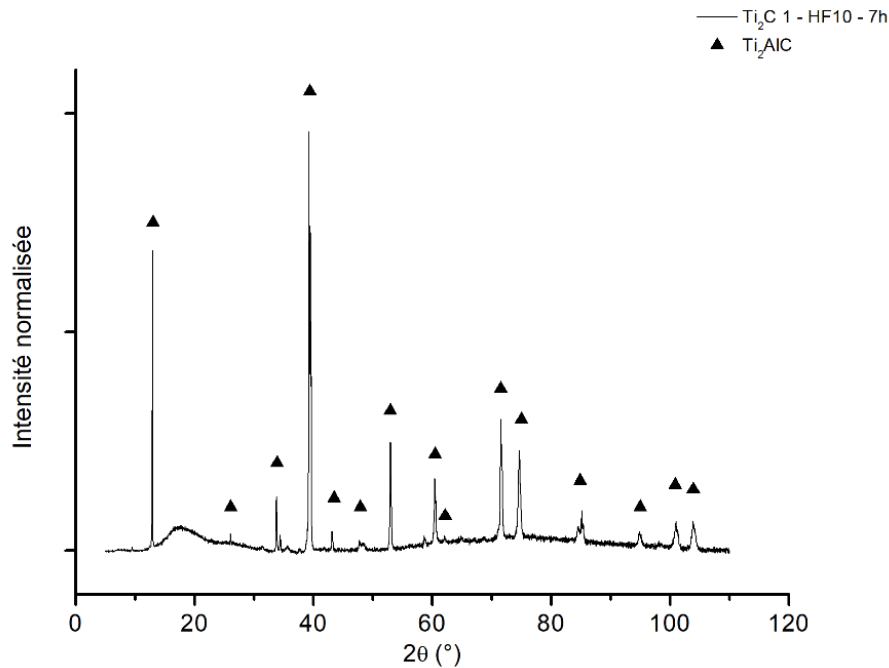
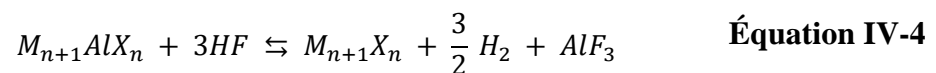


Figure 114 : Diffractogramme du produit obtenu après attaque d'une poudre de Ti_2AlC pendant 7 heures avec une solution HF à 10%

La micrographie de la poudre récupérée, présentée en Figure 115, montre un écartement des feuillets sur certains grains. Cette observation indiquerait qu'une réaction a eu lieu entre la poudre de Ti_2AlC et la solution de HF, avec la formation de H_2 gazeux (Équation IV-4).



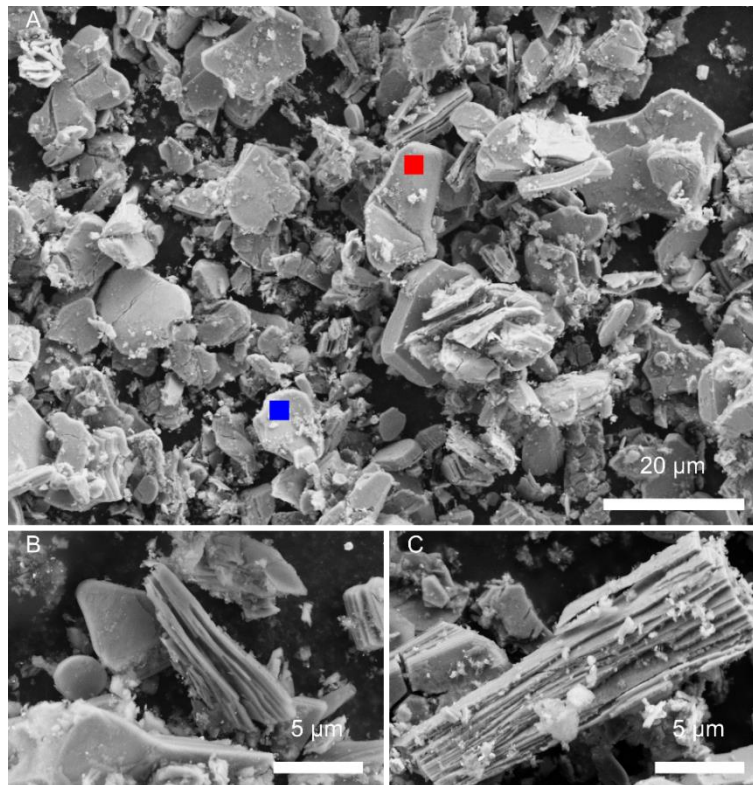


Figure 115 : A. Micrographie de la poudre obtenue et positions des pointés EDS, B. et C. grains présentant des feuillets délamérés après une attaque avec HF 10% pendant 7 heures

Afin de confirmer l'extraction de l'aluminium hors de la structure lors de l'étape d'ablation, des pointés EDS ont été réalisés sur quelques grains, repérés sur la micrographie par des points colorés (Tableau 41).

Tableau 41 : Composition des pointés EDS de la poudre attaquée avec HF 10% pendant 7 heures (grains visibles en Figure 115 A)

Élément	■ (%atomique)	■ (%atomique)
Ti	55,9	6,5
C	16,2	77,5
O	7,0	11,2
F	1,9	4,1
Al	18,7	0,5
W	0,3	0,2
Composition du grain	Ti₂AlC	Riche en carbone



Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

Le pointé rouge montre la présence d'aluminium résiduel et le grain possède une composition proche d'un grain de Ti_2AlC . Le pointé bleu contient une grande proportion de carbone. Celui-ci peut venir de la dégradation de Ti_2AlC par l'action de HF. Heidarpour *et al.* ont obtenu du graphène (MLG : multi-layered graphene) par attaque de Ti_2AlC par une solution concentrée à 10% et 40% de HF pendant quelques heures, extrayant donc le titane et l'aluminium de la structure. Les auteurs ont attribué cette observation à la morphologie des poudres traitées et à la réaction incomplète des poudres de départ dans la formation de la phase MAX [257]. La détection d'un grain possédant une grande proportion de carbone pourrait donc être expliquée par ce phénomène. De plus, le faible rendement observé dans ce cas peut être le signe d'une dégradation de la poudre par l'attaque acide et par la dissolution d'une partie de la phase Ti_2AlC et de la phase Ti_2C éventuellement formée lors du traitement. Du tungstène a aussi été détecté dans la poudre. Il constitue une impureté due au broyage préalable, nécessaire pour avoir une taille de grain suffisamment faible et uniforme pour réaliser une attaque homogène de la poudre.

L'influence de la concentration de HF a ensuite été étudiée. Une solution diluée à 5% et une solution de concentration 20% ont été utilisées afin d'étudier l'impact de ce paramètre. Par extrapolation des données présentes dans la littérature, les temps d'ablation ont été définis afin d'observer l'ablation de la phase initiale tout en évitant la détérioration des produits formés [260,261]. Ainsi pour la solution à 5%, le temps de réaction a été augmenté à 16 heures et réduit à 4 heures pour la solution à 20% (Tableau 42).

Tableau 42 : Paramètres d'ablation chimique utilisés pour traiter une poudre de Ti_2AlC avec une solution de HF à différentes concentrations

	1	2	3
Concentration (wt.%)	10	5	20
Temps d'attaque (h)	7	16	4
Température	Ambiante		
Rendement de l'attaque (%)	10	16	2

Pour une concentration plus faible de la solution acide, le rendement augmente jusqu'à 16% mais il diminue à 2% pour l'utilisation d'une solution concentrée à 20%, malgré le temps



de traitement plus court. Cette observation est cohérente avec la théorie précédemment explicitée que la phase MAX est partiellement dissoute dans la solution de HF, entraînant donc des rendements bas.

Les diffractogrammes obtenus sur les produits récupérés après attaque chimique avec une solution de HF à 5% pendant 16 heures et à 20% pendant 4 heures sont visibles en Figure 116.

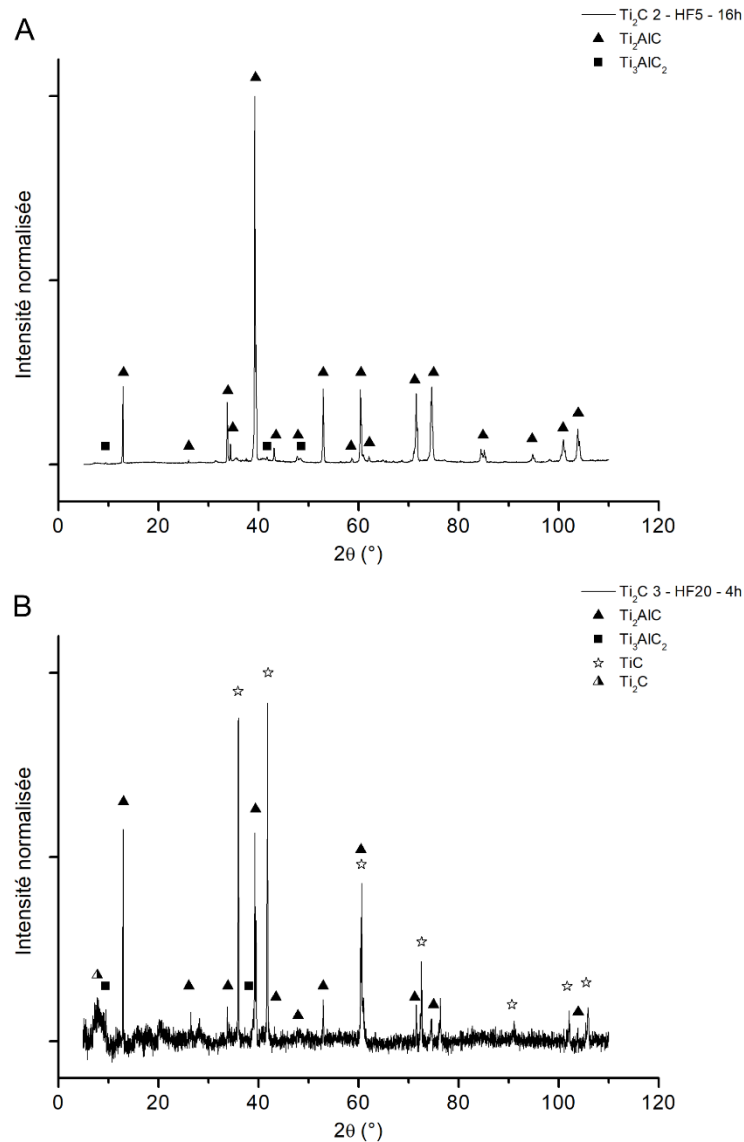


Figure 116 : Diffractogrammes des produits obtenus après attaque avec une solution HF A. à 5% pendant 16 heures et B. à 20% pendant 4 heures

Pour un traitement avec une solution peu concentrée, les phases présentes sont résiduelles de la poudre de départ : Ti₂AlC et Ti₃AlC₂ qui n'ont donc pas été ablatées. La phase Ti₂C n'est pas détectée par DRX. Après un traitement avec une solution concentrée à 20%

pendant 4 heures, bien que les phases Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 et TiC soient toujours détectées, un pic est visible aux bas angles qui pourrait correspondre à la présence de phases MXènes. Le pic se situe à $2\theta = 7,7^\circ$ ce qui correspond à une distance interréticulaire $d_{002} = 11,5 \text{ \AA}$ et à un paramètre de maille $c = 23 \text{ \AA}$. Naguib *et al.* ont détecté le pic (002) de Ti_2C à $11,7^\circ$ lors d'une attaque avec HF 10% pendant 10 heures, ce qui correspond à un élargissement de la structure plus faible que ce qui a été observé dans notre cas [255]. La phase Ti_2C synthétisée avec une solution de HF à 40% par Li *et al.* a produit un pic à plus bas angle vers $7,5^\circ$, signe de la présence de molécules intercalées entre les feuillets [256]. L'équipe de Liu *et al.* ont aussi observé un élargissement du paramètre c plus important, avec un pic 2θ aux alentours de 7° , mais en traitant la poudre de Ti_2AlC avec différents mélanges de sels fluorés menant à l'intercalation entre les feuillets d'ions Li^+ , Na^+ , K^+ , ou NH_4^+ de grande taille [262,263]. Un écartement des feuillets aussi prononcé n'est donc observé qu'avec l'insertion de molécules entre les feuillets.

Seredych *et al.* ont étudié la nature et la stabilité thermique des groupes de surface après l'ablation de Ti_3AlC_2 par une solution de HF à plusieurs concentrations [264]. Ils montrent que l'utilisation d'une solution de HF concentrée augmente la proportion de molécules d'eau intercalées entre les couches. Ce phénomène s'explique par l'obtention d'une structure plus ouverte lors d'une ablation excessive, créant plus de sites macroscopiques permettant l'adsorption des molécules d'eau. Celles-ci peuvent donc s'insérer dans la structure sous la forme de couches multiples. Cette hypothèse est confirmée par l'observation de températures plus basses de désorption, entre 100 et 200 °C pour une solution HF 30 % contre une perte à 320 °C pour une solution de HF moins concentrée. Les molécules sont donc moins liées à la structure, ce qui est cohérent avec les interactions eau-eau qui sont moins fortes que les interactions surface du feuillet-eau. Dans le cas d'une solution moins concentrée, bien que celle-ci contienne plus d'eau, son utilisation est synonyme d'une structure moins ouverte et, généralement, de l'adsorption d'une monocouche d'eau. Ce phénomène explique les paramètres de maille c plus importants observés dans nos travaux et ceux de Li *et al.* lors de l'utilisation d'une solution en HF concentrée à respectivement 20% et 40% [256].

Il est donc probable que l'intercalation de molécules d'eau entre les feuillets pendant l'attaque ait entraîné l'élargissement de la structure. Celles-ci ont ensuite été évaporées lors du séchage à 80 °C réalisé mais la structure est restée déformée. Shekhirev *et al.* écrivent qu'il est possible d'estimer le nombre de couches d'eau (ou d'une autre molécule intercalée) en connaissant le paramètre de maille c de la poudre sèche et de la poudre intercalée (Figure 117) [259].



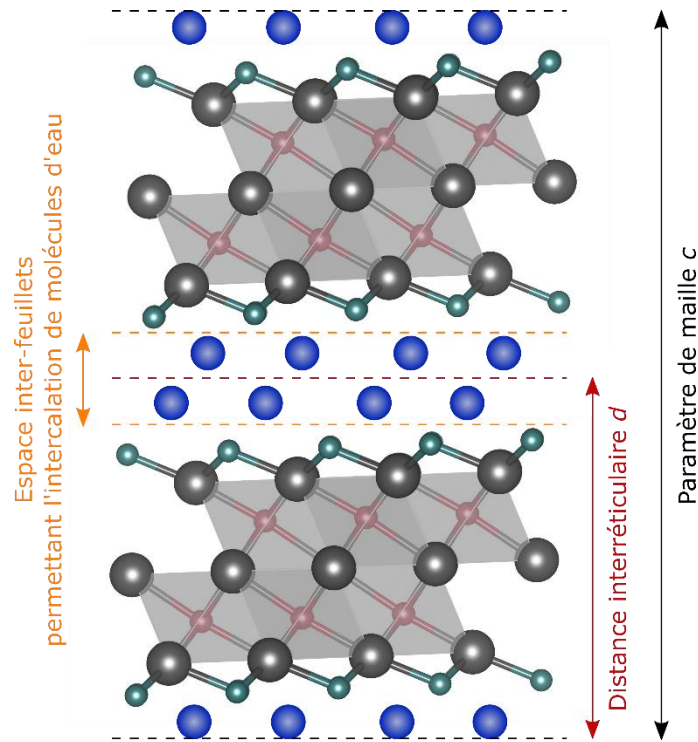


Figure 117 : Schéma de la structure de $M_3X_2T_x$ lors de l'intercalation de molécules d'eau (approximées par des sphères bleues) entre les feuillets, adapté de [259]

Du fait des fortes interactions entre les feuillets MX₂ènes et ces molécules intercalées, un traitement à haute température est nécessaire pour obtenir la poudre sèche. Son paramètre de maille c peut aussi être approximé par le paramètre de maille de la poudre MAX initiale. Pour Ti_2AlC , celui-ci vaut $13,6 \text{ \AA}$, soit un d_{002} de $6,5 \text{ \AA}$. La détection du pic (002) de Ti_2C à $7,7^\circ$ donne un d_{002} de $11,5 \text{ \AA}$, ce qui correspond à un espace entre les feuillets de 5 \AA . La taille d'une molécule d'eau peut-être estimée à $2,75 \text{ \AA}$, à partir de l'extrapolation des rayons de Van der Waals des atomes [265]. En se basant sur ces hypothèses, il a été possible de déduire qu'en moyenne 1,8 couche de molécule d'eau était présente entre les feuillets, soit environ 1 couche de H_2O adsorbée aux $-OH$ présents sur chaque surface des feuillets. Cette valeur est cohérente avec celle présentée par Shekhirev *et al.*, calculée sur une poudre de $Ti_3C_2T_x$ ablatée [259].

Les microstructures des poudres obtenues après traitement avec la solution de HF sont présentées en Figure 118.



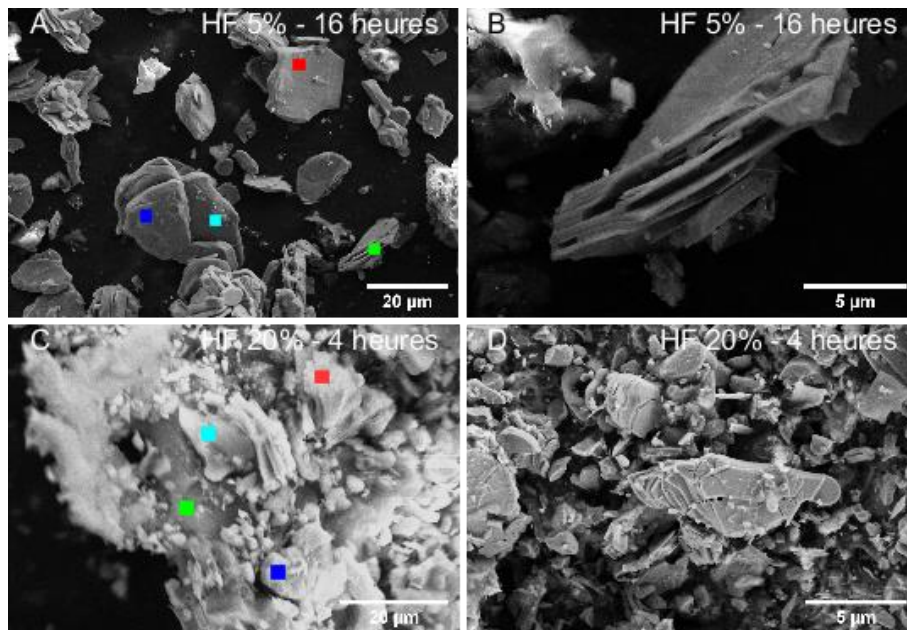


Figure 118 : Micrographies de la poudre obtenue après une attaque A., B. avec HF 5 % pendant 16 heures et C., D. avec HF 20 % pendant 4 heures

Pour un traitement avec une solution concentrée à 5 %, les feuillets paraissent peu séparés les uns des autres. Les pointés EDS réalisés montrent que plusieurs grains contiennent encore de l'aluminium, signe que l'ablation n'a pas atteint un taux d'avancement suffisant (Tableau 43).

Tableau 43 : Composition des pointés EDS de poudre attaquée avec HF 5 % pendant 16 heures (grains visibles en Figure 118 A) et avec HF 20 % pendant 4 heures (grains visibles en Figure 118 C)

Élément (% atomique)	HF 5 % pendant 16 heures				HF 20 % pendant 4 heures			
	■	■	■	■	■	■	■	■
Ti	49,6	81,1	26,8	54,3	16,6	30,5	4,5	19,2
C	22,1	9,4	29,8	32,3	17,6	22,6	40,4	25,7
O	7,9	4,5	23,5	6,5	42,5	21,9	4,7	12,6
F	1,9	1,5	10,9	1,7	18,4	24,5	50,2	42,1
Al	18,4	3,4	8,7	5,0	4,9	0,5	0,2	0,4
W	0,1	0,1	0,3	0,2				
Composition du grain	Ti₂AlC	Titane	Ti₂AlC/ Ti₂C	Ti₂C ?	Riche en oxygène	Ti₂C	Fluor/ carbone	Riche en fluor



Le grain correspondant au pointé vert, et visible en Figure 118 B, semble correspondre à un grain de Ti_2AlC ablaté partiellement, avec la présence simultanée d'aluminium, de fluor et d'oxygène, qui correspondent à la présence de terminaisons de surface $-F$ et $-OH$.

L'observation du produit obtenu après un traitement avec une solution concentrée à 20 % montre que l'ablation a été plus avancée dans ce cas avec la présence en plus grand nombre de grains dont les feuillettes sont séparés (Figure 118 D). De plus, l'aluminium n'a pas été détecté dans la majorité des grains. Une phase secondaire, présentant des grains plus petits, semble coexister avec les grains principaux. Le pointé rouge montre que ces grains contiennent beaucoup d'oxygène, ce qui pourrait correspondre à l'oxydation des grains de phase MXène en TiO_2 . Les pointés vert et cyan montrent la présence de carbone et de fluor en grande quantité à cet endroit. Ces deux composés peuvent venir respectivement de la décomposition de la phase MXène et de la dissociation de HF dans le milieu. La concentration de la solution de HF est donc vraisemblablement trop élevée. Le pointé bleu pourrait correspondre à la composition d'un grain de Ti_2C , bien que le ratio Ti:C ne soit pas 2:1 comme attendu, mais plus riche en carbone. Cette observation peut être reliée à une ablation excessive.

Les ablations présentées dans cette partie ont toutes présenté un rendement faible (inférieur à 20 %), rendant difficile la caractérisation des produits obtenus, notamment en DRX où une quantité minimale est nécessaire. Il est probable qu'une grande partie de la phase MAX de départ se soit dissoute dans la solution acide, peu de pertes ayant été observées dans le reste du protocole. Ce phénomène a été rapporté dans la littérature, notamment par Naguib *et al.* qui, lors de leurs premiers essais d'ablation de Ti_2AlC , avaient observé sa dissolution complète lors d'un traitement dans HF à 50% pendant 2 heures [255].

La variation de la concentration de la solution de HF à 5, 10 et 20 % a montré que l'utilisation d'une solution concentrée à 20 % a favorisé la décomposition de la phase MXène et la présence de pointés riches en carbone dans l'échantillon. Pour une solution concentrée à 5 %, l'ablation n'a pas été complète mais des temps plus importants permettraient de l'améliorer. Il a été décidé d'utiliser une solution de HF concentrée à 10 %. Pour 7 heures de réaction, la phase Ti_2AlC a été détectée en grande quantité après attaque. Des ablations ont donc été réalisées avec des temps plus importants.



IV.2.1.2. Influence du temps de traitement pour une concentration de 10%

Pour une solution concentrée à 10 %, des temps de traitement de 16 heures et 24 heures ont été testés. Les paramètres utilisés sont rappelés dans le Tableau 44. Pour des durées plus importantes, le rendement d’ablation diminue et est inférieur à 5 wt.%, avec moins de 40 mg de poudre récupérés après l’attaque.

Tableau 44 : Paramètres d’ablation chimique utilisés pour traiter une poudre de Ti_2AlC avec une solution de HF à 10 % et différents temps d’ablation

	1	4	5
Concentration (wt.%)	10%		
Temps d’attaque	7 heures	16 heures	24 heures
Température	Ambiante		
Rendement de l’attaque	10 %	3 %	4 %

Les diffractogrammes des poudres obtenues après ablation sont présentés en Figure 119.

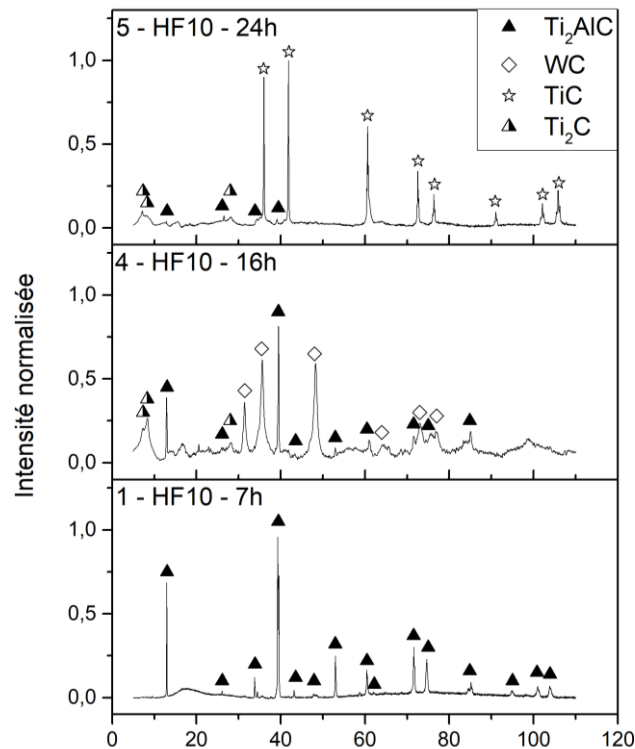


Figure 119 : Diffractogrammes des produits obtenus après attaque avec une solution HF à 10 % pendant 7 heures, 10 heures et 16 heures



Comme écrit précédemment, pour 7 heures d'attaque chimique, la phase Ti_2AlC est présente en grande quantité et aucun pic assimilable à la phase Ti_2C n'est visible. Pour 16 heures de traitement, les pics dus à la phase MAX diminuent en intensité et un pic double apparaît à 2θ $7,3^\circ$ et $8,3^\circ$. Ces angles de diffraction correspondent respectivement à une distance interréticulaire de $12,1 \text{ \AA}$ et $10,6 \text{ \AA}$. Pour d_{002} de Ti_2AlC valant $6,5 \text{ \AA}$, il est possible d'estimer que deux structures sont présentes incluant respectivement 2 couches et 1,5 couches d'eau séparant les feuillets.

Bien que cette phase ne soit pas majoritaire dans la poudre utilisée, Ti_3AlC_2 est présent à hauteur d'environ 4 wt.% dans l'échantillon et n'est plus détectée dans l'échantillon après ablation. Il est possible que la phase ait donc aussi été traitée pour former la phase Ti_3C_2 , et participe en partie à l'intensité de ces pics de diffractions. Avec d_{002} de Ti_3AlC_2 valant $9,3 \text{ \AA}$, et, pour rappel, les distances interréticulaires observées après ablation de $12,1 \text{ \AA}$ et $10,6 \text{ \AA}$, 0,5 ou 1 couche d'eau serait présente entre les feuillets pour produire les signaux observés. La phase WC est également détectée dans cet échantillon. Sa présence est le signe de la contamination de la poudre lors de son broyage, effectué avec une jarre et des billes en carbure de tungstène. Cette phase n'est pas attaquée par l'acide fluorhydrique et reste donc en quantité égale avant et après traitement.

Pour un traitement de 24 heures, la phase Ti_2AlC est détectée en faible quantité. Mais seulement, 36 mg de produit ont été obtenus. Une grande proportion de cette phase a donc été dissoute lors de l'attaque et n'a pas pu être récupérée. La phase TiC est aussi détectée, car présente à hauteur de 2,2 wt.% dans la poudre de départ. Le pic correspondant à une phase MX_2 est observé à 2θ $7,1^\circ$. Il est possible de distinguer aussi un décrochement à 2θ $8,2^\circ$. Par les mêmes calculs que présentés précédemment, le pic visible à 2θ $7,1^\circ$ correspond à l'intercalation entre les feuillets de Ti_2C de 2,2 couches d'eau et celui à $8,2^\circ$ correspond à la présence de 1,6 couches. Ces signaux apparaissent pour un angle de diffraction plus faible que précédemment. Une durée d'attaque plus importante a donc causé l'insertion de plus de molécules d'eau entre les feuillets, par une ablation plus marquée, et donc l'élargissement de la structure. Deuxièmement, l'intensité du pic à bas angle ($7,1^\circ$) a augmenté au détriment du deuxième pic, confirmant la tendance de l'élargissement de la structure lors d'un temps d'ablation plus long.

La microstructure des poudres traitées avec HF à 10 % pendant 16 heures et 24 heures est présentée en Figure 120. Dans les encarts E et F, correspondant à la poudre traitée pendant



Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

24 heures, la structure ouverte et les feuillets caractéristiques d'une phase MXène sont particulièrement visibles.

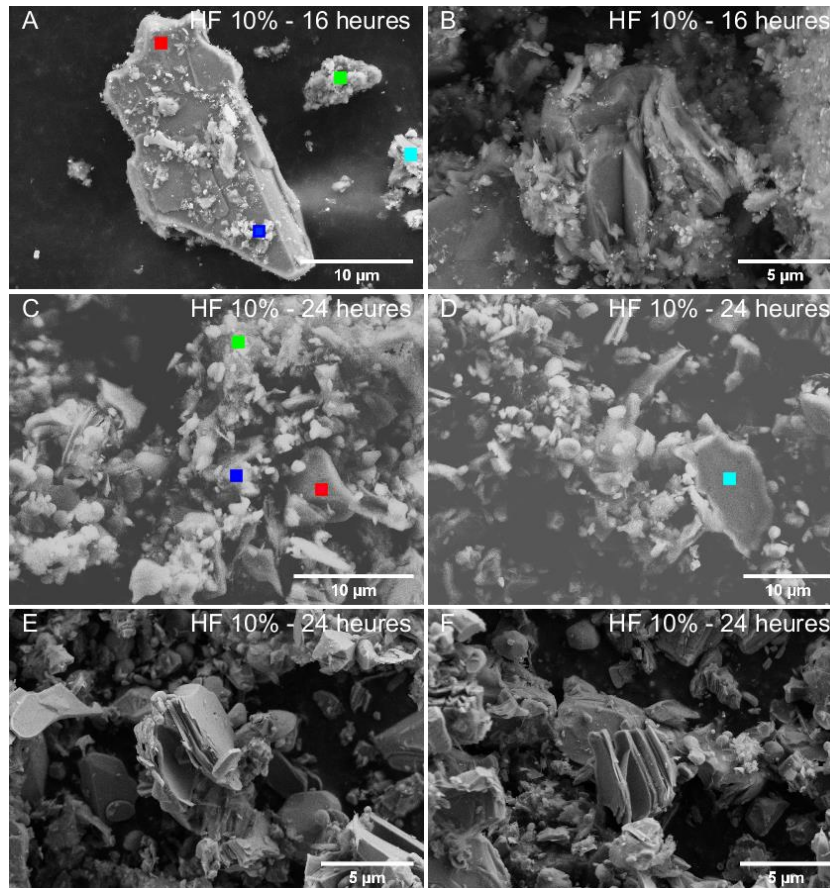


Figure 120 : Micrographies de la poudre obtenue après une attaque A., B. avec HF 10 % pendant 16 heures et C., D., E., F. avec HF 10 % pendant 24 heures

Pour rappel, l'échantillon traité avec HF 10 % pendant 7 heures présentait des grains non traités, contenant donc la phase MAX Ti_2AlC , ainsi que des grains dégradés avec une grande quantité de carbone détectée. Les pointés EDS réalisés sur les poudres traitées sur de plus grandes durées sont présentés dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Composition des pointés EDS de la poudre traitée avec HF 10 % pendant 16 heures (grains visibles en Figure 120 A) et pendant 24 heures (grains visibles en Figure 120 C)

Élément (%atomique)	HF 10 % pendant 16 heures				HF 10 % pendant 24 heures			
	■	■	■	■	■	■	■	■
Ti	43,2	33,6	21,5	9,8	46,4	26,1	15,4	45,4
C	20,8	22,2	52,6	48,6	47,0	33,1	64,9	19,8
O	19,2	17,4		21,3	2,8	21,9	15,1	16,8
F	16,6	26,6	13,9	18,5	3,3	18,3	4,1	17,9
Al			11,8		0,5	0,6	0,5	0,1
W	0,2	0,2	0,2	1,8				
Composition du grain	Ti₂C	Ti₂C	Ti₂Al_xC	Riche en carbone	TiC	Ti₂C	Riche en carbone	Ti₂C

Le grain visible en Figure 120 A, et traité pendant 16 heures avec une solution HF 10 %, a vraisemblablement été ablaté. L'aluminium n'est plus détecté et les éléments Ti:C:O:F sont présents dans un ratio 40:20:20:20, cohérent avec la composition de Ti₂CT_x. Néanmoins, en utilisant seulement cette technique de caractérisation, il n'est pas possible de savoir si le grain a subi une ablation dans tout son volume. Le pointé vert semble correspondre à un grain partiellement ablaté avec de l'aluminium détecté en moins grande quantité. Le pointé cyan présente une quantité de carbone très importante, mais le fluor et l'oxygène sont aussi détectés. Il est possible que ce grain, plus petit, ait été ablaté puis ait commencé à se dégrader. L'inhomogénéité du traitement est donc particulièrement visible sur ce produit. Celle-ci est due à la présence de différentes tailles de grains dans la poudre de départ. En effet, celle-ci a été broyée pour atteindre un d₅₀ de 5 µm mais elle n'a pas été tamisée pour assurer son uniformité. Ce phénomène est aussi exacerbé dans le cas d'un traitement avec des solutions concentrées. L'impureté en tungstène détectée en DRX est visible de nouveau ici.

Pour un traitement de 24 heures, un grain de TiC, contenu dans la poudre initiale comme phase secondaire, est visible sur le pointé rouge. Les pointés bleu et cyan correspondent à des grains de Ti₂C. Le pointé vert correspond à une zone particulièrement riche en carbone, due vraisemblablement à la décomposition des composés lors de l'attaque.



L'attaque avec une solution de HF a donc été réalisée avec plusieurs concentrations et une concentration modérée de 10 % a été sélectionnée, permettant de ne pas dissoudre ou dégrader les phases. Pour cette concentration, différents temps ont été testés. Un traitement de 7 heures n'a pas été suffisant pour procéder à l'ablation de la poudre, l'aluminium ayant été détecté par EDS après traitement. Pour des temps de traitement plus longs, le taux d'avancement observé a été plus important. Un pic DRX à bas angle, entre 2θ 7° et 8° , et des grains ayant la composition de grains MXènes ont été identifiés par EDS, signe que la phase Ti_2C a vraisemblablement été synthétisée. Il a été possible de calculer qu'en moyenne 1 à 2 couches d'eau étaient présentes entre les feuillets.

Le principal frein observé lors de l'utilisation d'une solution d'acide fluorhydrique a été la faible quantité de poudre récupérée après attaque. Comme présenté dans le **Chapitre I**, une méthode utilisant une solution obtenue par dissolution de sels fluorés dans un acide a été mentionnée dans la littérature. Par cette technique, HF est synthétisé *in-situ* à de plus faibles concentrations locales qu'avec l'utilisation de HF, permettant une ablation plus modérée et la diminution de la dégradation des composés. Nous avons donc choisi d'essayer cette technique afin d'améliorer nos rendements d'ablation.

IV.2.2. Utilisation de sels fluorés

La littérature présente différents mélanges possibles de sels fluorés et de solutions acides afin de procéder à l'extraction de l'aluminium de la structure des phases MAX. Ce mélange ayant été particulièrement étudié dans la littérature, le sel LiF et l'acide HCl ont été sélectionnés ici. L'équipe de Liu *et al.* ont dissout 2 g de LiF dans 40 mL de solution HCl (6 M) et y ont traité 2 g de Ti_2AlC , sous agitation magnétique, à $40^\circ C$ pendant 48 heures [263]. Ils ont obtenu une poudre monophasée de Ti_2C . Le reste du protocole est semblable à celui utilisé dans le cas d'une solution de HF. La poudre est centrifugée pour retirer le surnageant acide et obtenir une solution de pH neutre. Le produit est ensuite filtré et séché à l'étuve pour la nuit, avant caractérisation. Les paragraphes suivants présentent l'influence de la quantité d'acide ainsi que l'impact du temps de traitement sur l'avancement total.

IV.2.2.1. Influence de la quantité de solution acide

Les paramètres d'ablation déterminés par Liu *et al.* ont donc été reproduits dans un premier temps. Un volume de 40 mL de solution acide a été utilisé mais, après traitement à $40^\circ C$ pendant 48 heures, une grande partie de la solution acide s'est évaporée. Le produit obtenu est de consistance pâteuse. Il n'a donc pas été possible de réaliser l'étape de



centrifugation. Le produit a seulement été rincé lors de la filtration et de gros amas de poudre ont été récupérés. Comme vu sur le diffractogramme de la poudre obtenue, en Figure 121 A, de nombreuses phases secondaires contenant du lithium sont détectées, qui n'ont donc pas été retirées lors du lavage. Pour tenter de résoudre ce problème, le volume de solution acide ajouté a été augmenté à 100 mL afin d'obtenir un produit de consistance liquide, qui pourra être centrifugé. Dans le but de garder la même concentration de la solution acide, 5 g de sel LiF ont été dissous dans ce cas. Les paramètres de ces deux ablations sont récapitulés dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Paramètres d'ablation chimique utilisés pour traiter une poudre de Ti_2AlC avec une solution de HCl/LiF pour former HF *in-situ*

	6	7
Masse de sel LiF	2 g	5 g
Volume de solution acide	40 mL	100 mL
Temps d'attaque	48 heures	
Température	40 °C	

Avec l'utilisation d'un sel fluoré, entre 1 et 1,2 g de produit ont été récupérés après ablation, ce qui a rendu les caractérisations plus aisées. Les diffractogrammes des produits, visibles en Figure 121 montrent néanmoins que de nombreuses phases secondaires sont présentes indiquant que le rendement de l'attaque est largement surestimé.



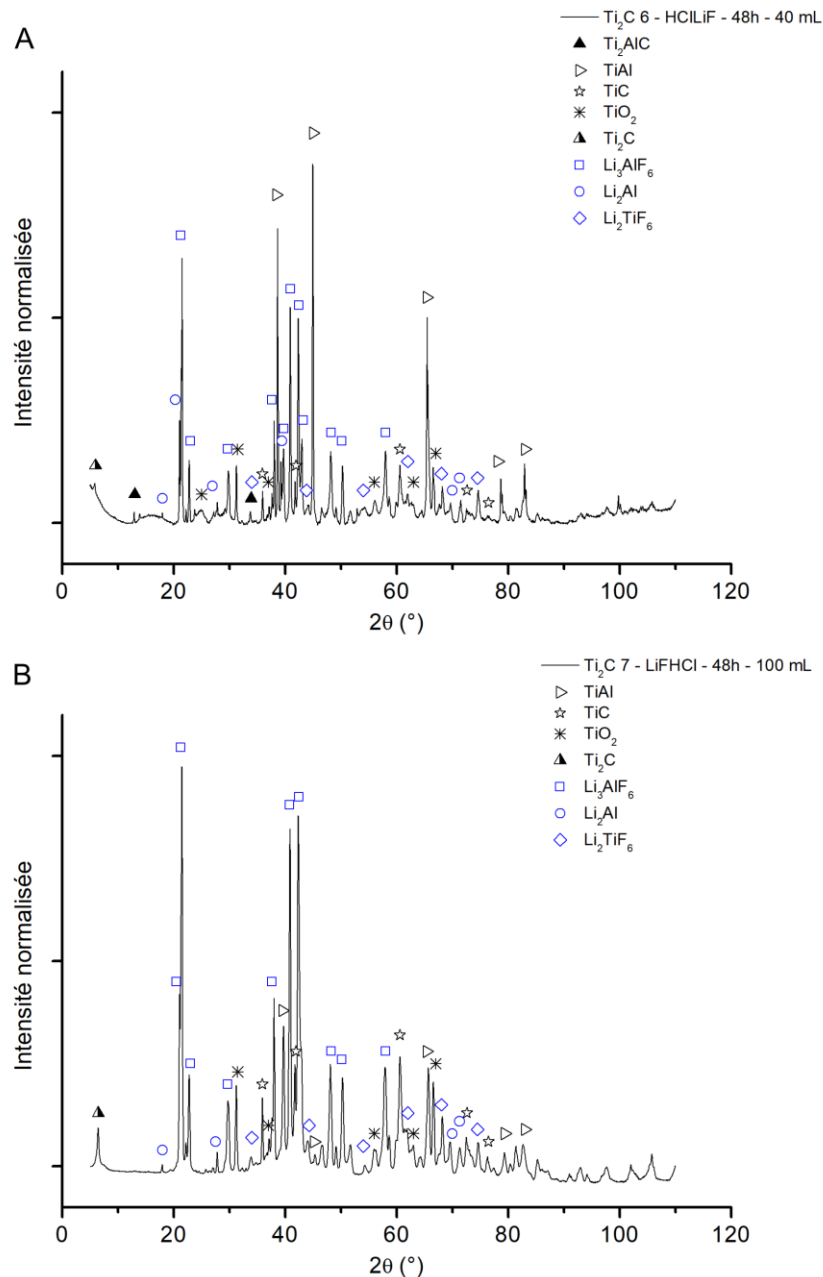


Figure 121 : Diffractogrammes des produits obtenus après attaque avec une solution HCl/LiF pour A. 40 mL de solution et B. 100 mL de solution

Dans le cas d'un volume de 40 mL, la phase Ti_2AlC est détectée après ablation, qui n'a donc pas été complète. Pour une solution de 100 mL, la phase MAX n'est plus détectée dans le produit final. $TiAl$ et TiC sont des phases secondaires de la poudre de départ, présentes à hauteur de respectivement 2,0 wt.% et 2,2 wt.%. Trois composés contenant du lithium sont observés : Li_2Al , Li_3AlF_6 et Li_2TiF_6 . Les deux composés ternaires fluorés sont le signe de conditions d'ablation trop sévères, seul l'aluminium devant être extrait de la structure pour former AlF_3

[258]. La présence de Li_2TiF_6 montre donc la dégradation des composés avec l'extraction du titane hors de la structure.

Pour une ablation avec 40 mL de solution, un pic de faible intensité est visible à 2θ $5,9^\circ$, caractéristique d'une phase MXène. Cet angle de diffraction est plus faible que celui observé avec l'utilisation d'une solution de HF. Il correspond à une distance interréticulaire d_{002} de 15,0 Å et à un paramètre de maille c égal à 30,0 Å. En considérant que seules des molécules d'eau sont intercalées entre les feuillets, cette distance interréticulaire correspond à la présence de 3,1 couches de molécules d'eau entre les feuillets. Pour l'ablation réalisée avec un volume de 100 mL, le pic attribuable aux MXènes est de plus grande intensité ce qui montre un taux d'avancement plus élevé dans ce cas. Il se situe à un angle de diffraction 2θ de $6,5^\circ$, soit $d_{002} = 13,6$ Å, soit en moyenne 2,6 couches d'eau présentes entre les feuillets. Moins d'eau est dans ce cas présente entre les feuillets. Lorsqu'un sel fluoré est utilisé, ici LiF, il est possible que l'ion Li^+ soit incorporé lui aussi entre les feuillets, réduisant le nombre de couches d'eau effectivement présentes.

Les produits obtenus ont été observés par MEB afin de connaître leur microstructure (Figure 122).

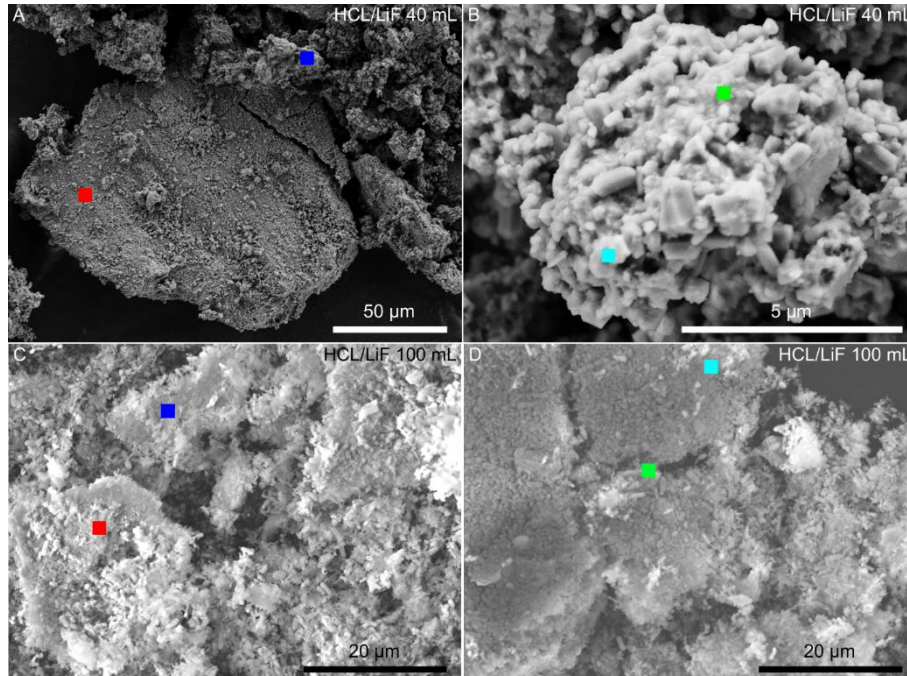


Figure 122 : Micrographie des produits obtenus après attaque avec A., B. 40 mL et C., D. 100 mL de solution HCl/LiF

Chapitre IV : Synthèse par la voie des précurseurs précéramiques et ablation chimique des phases MAX

De gros amas sont visibles, comme sur l'encart A, de taille d'environ 150 μm . En regardant de plus près la structure de ces amas, il est possible de voir qu'ils sont composés de grains nanométriques (encart B). La majorité des pointés réalisés correspondent à des composés riches en fluor (Tableau 47).

Tableau 47 : Composition des pointés EDS de poudre attaquée avec HCl/LiF pendant 48 heures (grains visibles en Figure 122 A et B) et pendant 24 heures (grains visibles en Figure 122 C et D)

Élément (%atomique)	40 mL de HCl/LiF pendant 48 heures				100 mL de HCl/LiF pendant 48 heures			
	■	■	■	■	■	■	■	■
Ti	10,9	25,7	12,3	6,6	3,3	13,3	32,5	13,8
C	1,8	4,6	4,9	5,1	5,6	6,5	27,5	19,1
O	19,2	11,7	27,4	12,6	6,7	9,0	14,0	12,1
F	60,0	48,3	50,1	69,4	70,7	63,9	22,2	47,8
Al	7,1	4,8	2,8	5,1	13,3	6,4	0,9	6,0
Cl	3,0	4,9	2,5	1,2	0,4	0,9	2,9	1,2
Composition du grain	Li₂TiF₆	Riche en fluor	TiO₂ + fluor	TiO₂ + fluor	Li₃AlF₆	Li₂TiF₆	Ti₂C	Riche en fluor

Bien que le lithium ne puisse être détecté par EDS du fait de sa faible masse, le pointé rouge de l'échantillon traité avec 40 mL de solution correspond vraisemblablement à la phase Li₂TiF₆. Les pointés verts et cyan présentent une part d'oxygène plus importante, ce qui peut indiquer la présence à cet endroit de grains de TiO₂, détectés par DRX. Les pointés rouge et bleu de l'échantillon traité avec 100 mL contiennent beaucoup de fluor et pourraient correspondre respectivement à des grains de Li₃AlF₆ et Li₂TiF₆. Le pointé vert présente la composition d'un grain de MXène selon les proportions détectées de ses éléments.

La poudre Ti₂AlC a donc ici été traitée avec un mélange LiF/HCl formant HF *in-situ* pour éviter la dissolution de la phase MAX dans la solution. La quantité de poudre récupérée après traitement est effectivement bien plus importante que par l'utilisation d'une solution de HF mais des phases secondaires présentes en grande quantité faussent le rendement.

Pour éviter la formation d'une solution pâteuse après 48 heures de traitement, 100 mL de solution ont été utilisés pour traiter 2 g de poudre initiale, au lieu des 40 mL utilisés dans la

littérature. Elles ont permis d'augmenter le taux d'avancement de l'ablation, aucun pic attribuable à la phase MAX Ti_2AlC n'ayant été détecté après attaque. Des phases fluorées ternaires étaient cependant présentes, ce qui est généralement le signe de conditions d'attaque trop sévères. Les échantillons ayant été obtenus avec un traitement à 40 °C pendant 48 heures, un temps de traitement plus court a ensuite été envisagé.

Le principal problème de ces échantillons est la quantité de phases secondaire présentes et n'ayant pas été éliminées après attaque. Bien que visible par DRX, il a été difficile d'observer la phase MXène formée lors de l'ablation par microscopie. Une étape de traitement ultrasonique a donc été ajoutée dans le protocole entre chaque cycle de centrifugation afin de s'assurer que les composés fluorés soient décollés de la surface des MXènes et mis en suspension dans la solution. Cela pourrait leur permettre ensuite d'être mieux éliminés avec le surnageant acide lors de l'étape de lavage.

IV.2.2.2. Influence du temps de traitement

L'influence du temps d'ablation chimique a donc été étudiée. Un essai a été réalisé avec un temps de maintien dans l'acide plus faible, de 24 heures, les autres paramètres ont été gardés équivalents à ceux utilisés lors des essais présentés précédemment (Tableau 48). L'échantillon 7 obtenu après 48 heures de traitement est indiqué de nouveau comme référence.

Tableau 48 : Paramètres d'ablation chimique utilisés pour différents temps d'ablation avec une solution de HCl/LiF

	7	8
Masse de sel LiF		5 g
Volume de solution acide		100 mL
Temps d'attaque	48 heures	24 heures
Température		40 °C

La Figure 123 B présente le diffractogramme de l'échantillon obtenu après 24 heures de traitement. Les mêmes phases secondaires de la poudre de départ ($TiAl$ et TiC) sont détectées par rapport à l'échantillon obtenu après 48 heures d'ablation (encart A).



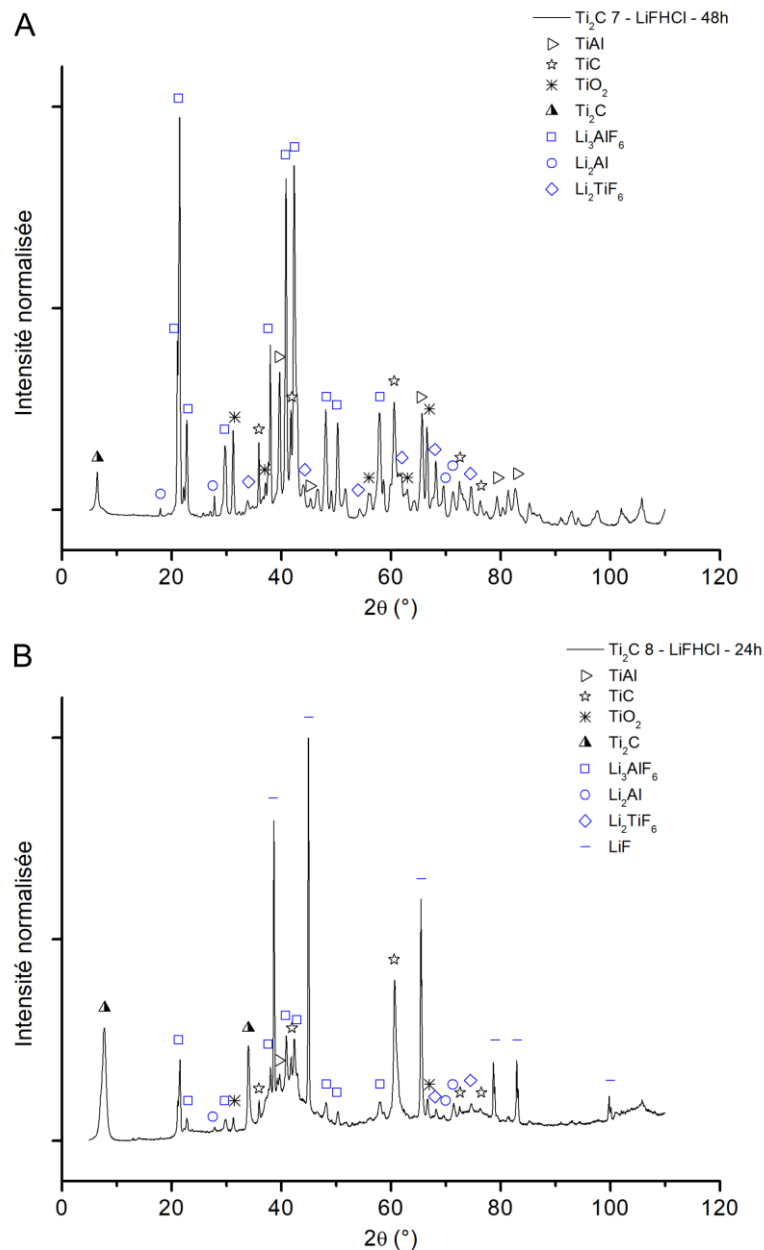


Figure 123 : Diffractogrammes des produits obtenus après attaque avec une solution HCl/LiF de 100 mL pendant A. 48 heures et B. 24 heures

Le composé Li_2Al ainsi que les deux composés ternaires fluorés Li_2TiF_6 et Li_3AlF_6 sont aussi présents dans l'échantillon. Le sel LiF a été détecté en grande quantité alors qu'il n'était pas présent pour 48 heures d'ablation. Il est donc probable qu'en 24 heures de traitement, tout le sel LiF n'ait pas été consommé.

La phase Ti_2AlC n'est pas détectée dans l'échantillon, et un pic est présent à bas angle correspondant à la phase Ti_2C (2θ $7,8^\circ$). Cet angle de diffraction correspond à une distance interréticulaire de $11,3 \text{ \AA}$ et à un paramètre de maille c de $22,6 \text{ \AA}$, soit à l'intercalation de



1,8 couches d'eau dans la structure. Pour un temps de traitement plus court, moins d'eau a donc pénétré entre les couches, probablement dû à une moins grande ouverture des feuillets. TiO_2 est aussi présent dans l'échantillon, signe de l'oxydation des phases.

Le produit obtenu a été observé par MEB et des grains délamérés sont visibles (Figure 124 A et C).

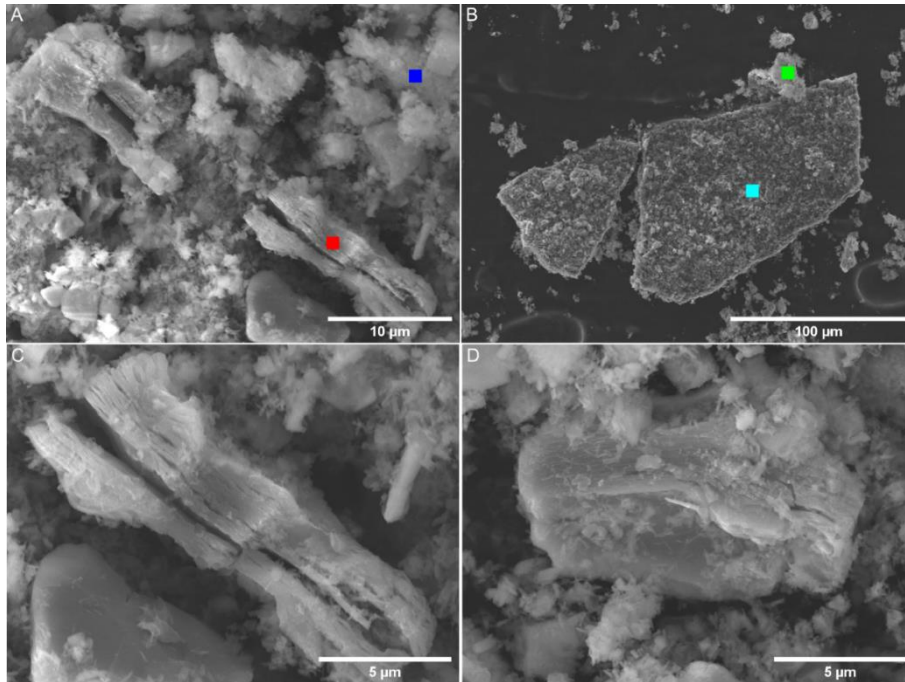


Figure 124 : Micrographies du produit obtenu après attaque avec une solution HCl/LiF de 100 mL pendant 24 heures

Certains, tels que celui visible sur l'encart D, ne présentent pas une structure ouverte comme observée usuellement sur les produits obtenus avec une attaque par HF ou avec des solutions concentrées. En effet, l'ouverture peut être en partie due à l'intercalation d'ions dans la structure mais est exacerbée par l'utilisation d'une solution acide concentrée [259].

Le pointé rouge, correspondant à un grain délaméré, a la composition chimique d'un grain de Ti_2C (Tableau 49).

Tableau 49 : Composition des grains pointés par EDS après attaque avec une solution HCl/LiF de 100 mL pendant 24 heures

100 mL de HCl/LiF pendant 24 heures				
Elément (% atomique)	■	■	■	■
Ti	29,1	22,1	28,2	11,9
C	20,5	3,6	8,1	6,5
O	21,8	5,6	7,1	15,2
F	21,7	62,6	48,3	63,5
Al	0,8	2,8	4,0	1,0
Cl	6,1	3,3	4,3	1,9
Composition du grain	Ti₂C	Riche en fluor	Riche en Titane et Fluor	Riche en fluor

Les autres pointés réalisés ont des compositions proches et montrent la présence de fluor en grande quantité. Comme vu en DRX, trois composés sont susceptibles d'être présents à ces endroits : LiF, Li₂TiF₆ et Li₃AlF₆. Ces composés formant des petits grains recouvrant une grande partie de la surface des grains sous-jacents, ils sont toujours détectés et rendent difficile l'identification des phases présentes.

Le traitement d'une poudre de Ti₂AlC par un mélange HCl/LiF pendant 24 heures a néanmoins permis d'obtenir la phase Ti₂C en quantité notable. Le paramètre de maille de celle-ci a pu être défini et il a été possible d'estimer qu'environ 1,8 couches d'eau ont été intercalées entre les feuillets. Des grains faiblement délaminés ont pu être observés au MEB et leur composition confirmée par EDS là où aucune phase secondaire fluorée ne recouvrait la surface des grains.

Ce mélange d'acide chlorhydrique et de sel fluoré a prouvé son efficacité face à l'utilisation d'une solution de HF. En effet, en formant HF *in-situ*, la concentration locale est plus modérée. Par cette méthode, la phase Ti₂C a pu être obtenue, en ablatant entièrement Ti₂AlC, sans dissoudre ces deux composés. De plus, plus d'un gramme de poudre finale a été récupéré, ce qui est suffisant pour réaliser les caractérisations.



IV.2.3. Conclusion

Ce chapitre a donc présenté les efforts réalisés dans ces travaux pour synthétiser les phases MAX des systèmes Zr-Al-C et Ti-Al-C par une voie non-traditionnelle, la voie PDC, en partant de précurseurs organométalliques en phase liquide. Les composés présents après synthèse ont été caractérisés par spectroscopie de RMN et leur stabilité thermique a été discutée par des analyses gravimétriques couplées à de la spectrométrie de masse. Bien que les phases MAX n'aient pas été observées, les phases carbures et aluminures binaires ont été obtenues, qui pourraient réagir, si présentes dans les bonnes proportions, lors du traitement thermique pour former les phases MAX.

Dans une deuxième partie, l'ablation d'une poudre de Ti_2AlC par une solution fluorée a été réalisée. Il a été observé que l'utilisation d'une solution de HF menait à la dissolution d'une grande partie de la phase MAX. La phase Ti_2C a été obtenue avec une solution à 20 % pendant 4 heures ou avec une solution moins concentrée, à 10 %, mais pour des temps de traitement plus longs. L'emploi d'une solution acide chlorhydrique HCl dans laquelle du sel LiF a été dissous permet d'obtenir une ablation plus modérée par une concentration locale plus faible en HF. Dans ce cas, la phase Ti_2C a été observée pour des temps de traitement de 24 heures et 48 heures. Il semblerait néanmoins qu'un traitement de 24 heures seulement soit bénéfique pour limiter la détérioration de la phase. Le lavage des produits obtenus reste toutefois à améliorer afin de retirer les phases secondaires, venant de la poudre initiale ou des composés formés lors de la réaction de la phase MAX avec l'acide. Un échantillon ne contenant que la phase Ti_2C permettrait ainsi une caractérisation plus avancée.

Comme présenté dans le **Chapitre I**, les phases MAX sont particulièrement intéressantes pour leurs propriétés mécaniques. En effet, leurs propriétés particulières les différencient de la majorité des matériaux céramiques classiques. Elles sont capables, sous contrainte, de dissiper de l'énergie, par création de surfaces lors des mouvements de leurs feuillets et elles présentent donc un caractère non-linéaire. Leur caractérisation mécanique a donc été effectuée dans ces travaux et elle est présentée dans le **Chapitre V**.





Chapitre V : Frittage et caractérisation du comportement mécanique endommageable des phases MAX





Chapitre V. Frittage et caractérisation du comportement mécanique endommageable des phases MAX

Dans les chapitres précédents, la synthèse des phases MAX a été présentée, avec l'utilisation de deux voies de synthèse, l'une utilisant des précurseurs pulvérulents et l'autre des composés à l'état liquide. Les techniques de la fusion à l'arc, du frittage naturel et du SPS ont mené, à partir d'un mélange de poudres, aux phases MAX Ti_2AlC , Zr_2AlC et Hf_2AlC en quantité suffisante pour permettre leur caractérisation cristallographique. Par la voie PDC, les systèmes Ti-Al-C et Zr-Al-C ont été étudiés mais les phases MAX n'ont pas été obtenues, malgré la présence simultanée des phases TiC et $TiAl_3$.

Comme montré dans le **Chapitre I**, les phases MAX présentent des propriétés mécaniques intéressantes, avec un comportement mécanique différent de celui rencontré usuellement dans les matériaux céramiques. Elles possèdent une grande rigidité spécifique, due à un module d'Young élevé (200 à 350 GPa) associé à une masse volumique modérée (4 à 8 g.cm^{-3}), mais également une faculté à être usinées facilement. Il est aussi mentionné que ces phases bénéficient d'une capacité à se déformer pour dissiper de l'énergie lors d'une sollicitation mécanique. Ce phénomène sera expliqué plus en détail au cours de ce chapitre, à l'aide de l'étude de la bibliographie disponible sur le sujet.

Les propriétés mécaniques des phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 ont été étudiées afin d'observer leur comportement. Pour ce faire, des échantillons denses ont été synthétisés par frittage SPS. Ces échantillons, riches en phase MAX, ont été caractérisés mécaniquement par échographie ultrasonore au contact et flexion 4 points. Les principes de fonctionnement de ces méthodes ainsi que les résultats obtenus seront présentés dans ce chapitre.

V.1. Étude bibliographique du comportement sous contrainte mécanique des phases MAX

Les phases MAX présentent un comportement mécanique original. Ce dernier est non-linéaire et se singularise par rapport à celui d'autres matériaux céramiques (linéaire jusqu'à rupture), par une capacité à dissiper l'énergie mécanique introduite lors d'un chargement par endommagement interne. Ce phénomène est d'autant plus marqué quand les matériaux subissent un chargement cyclique. Une évolution hystérétique de leur comportement, différent lors de la charge et de la décharge, est alors observée, conduisant avec une évolution notable de la courbe contrainte-déformation comme nous le verrons ci-après.



V.1.1. Mécanismes de dissipation d'énergie

Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de ce phénomène, notamment la formation et le déplacement de dislocations ou de Kink Bands (bandes de glissements qui forment un pli lors de la compression du matériau). Ces théories seront détaillées dans les paragraphes suivants.

V.1.1.1. Mouvements de dislocation

Comme vu au paragraphe I.2.2, les phases MAX cristallisent dans des mailles hexagonales. Dans cette structure, les plans de base (0001) et les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sont les plus denses du réseau. De plus, les vecteurs les plus courts correspondent également à cette direction, parallèles aux vecteurs \vec{a} formant la maille ($a = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$), contenus dans le plan basal. Les dislocations auront donc le plus de facilité à glisser dans ce plan et présenteront un vecteur de Burgers, dits de type a, avec $\vec{b} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$. Trois autres systèmes de glissement (prismatique, pyramidal du 1^{er} ordre et du 2nd ordre) peuvent être rencontrés dans le système hexagonal mais ils ne sont énergétiquement favorables qu'à plus haute température ou pour des matériaux avec des rapports c/a plus faibles (Figure 125).

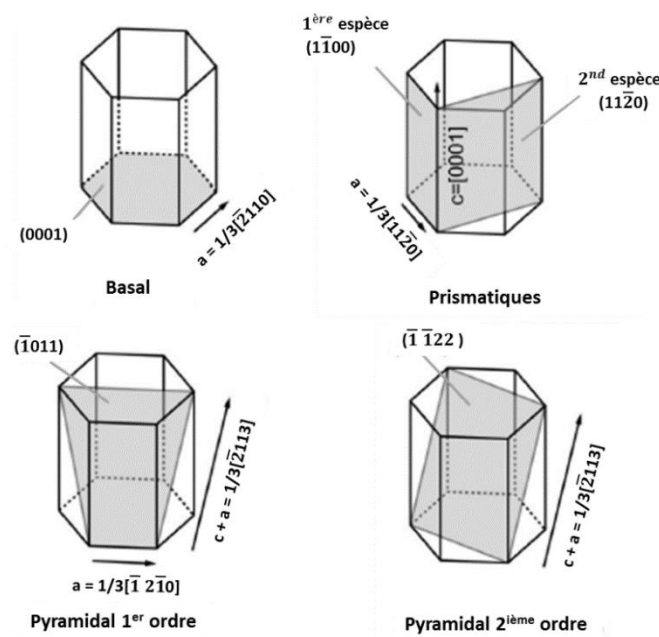


Figure 125 : Différents systèmes de glissement possibles dans les mailles hexagonales [266]

En 1996, Morgiel, Lis et Pampuch ont publié un article sur la nature des dislocations visibles dans une phase de Ti_3SiC_2 : les dislocations sont placées sur le plan de base [267]. Ce résultat est confirmé deux ans plus tard par Farber *et al.* [268] par des images TEM haute



résolution des défauts d'empilement dans la phase Ti_3SiC_2 . Le vecteur de Burgers de ces dislocations (qui représente l'amplitude de la déformation transportée par la dislocation) est de type $\frac{1}{3} \langle 1\bar{2}10 \rangle$. Des études ultérieures ont montré que les dislocations étaient seulement présentes dans les plans de base avec des vecteurs de Burgers de type a [6,269]. Des dislocations dans des plans non-basaux auraient d'ailleurs des vecteurs de Burgers supérieurs à la longueur du paramètre de maille c ($\sim 11 - 23 \text{ \AA}$), ce qui rend leur présence peu probable.

Les dislocations se répartissent dans le matériau en murs de dislocations ou en empilements sur le même plan basal (Figure 126).

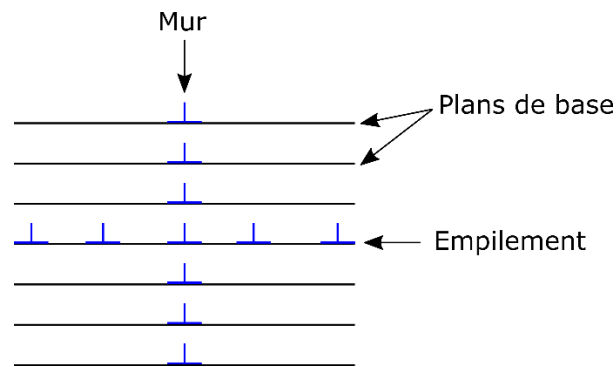


Figure 126 : Schéma de principe des murs et des empilements de dislocation par rapport aux plans de base [270]

Sauf sous des conditions extrêmes, comme observées proches de marques d'indentation par Tromas *et al.* [271], il n'a pas été rapporté d'interactions entre les dislocations dans les phases MAX pouvant avoir un effet consolidant sous contrainte.

V.1.1.2. Théorie des Kink-Bands

Après compression d'un matériau de Ti_3SiC_2 à température ambiante, des kink-bands (plis de structure) ont été observés [272] (Figure 127).

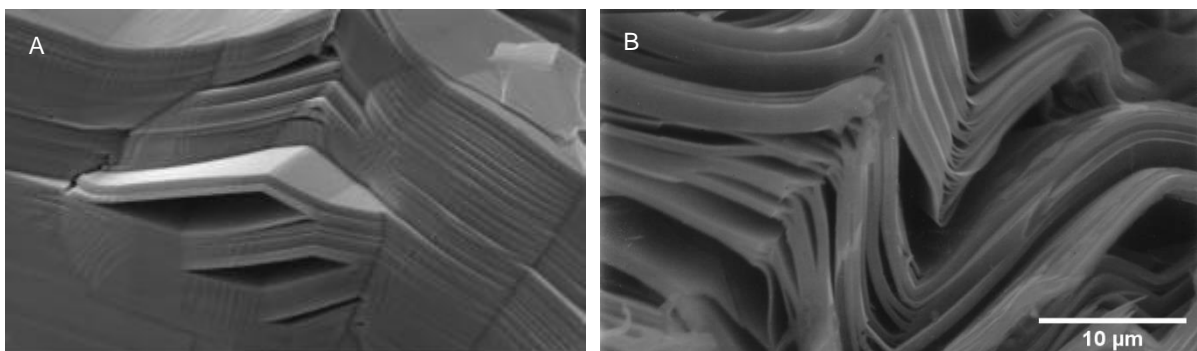


Figure 127 : Micrographies MEB de kink-bands dans Ti_3SiC_2 observées par A. Sun *et al.* [273] et B. Barsoum *et al.* [274]



Ce mode de dislocation est rencontré pour des matériaux à structure hexagonale ayant un rapport c/a supérieur à 1,731. Ce rapport est généralement supérieur à 3 dans les phases MAX, d'où leur fréquence d'observation. El-Raghy *et al.* [272] ont montré que pour un axe de compression parallèle aux plans de base, la déformation par glissement de dislocations est difficile et que la déformation du matériau serait principalement issue de la formation de kink-bands, de bandes de cisaillement ou de délaminations dans les grains.

La théorie des kink-bands (KB) a été introduite en 1942 par Orowan [275]. Sous compression parallèle aux plans de base, des lamelles d'épaisseur uniforme se plient brusquement dans une position inclinée par rapport à la direction de glissement initiale, formant un gauchissement, là où la concentration de dislocations est maximale, les joints de kink. Il a montré que ce phénomène nécessite, pour avoir lieu, une succession de dislocations régulièrement espacées le long de plans de glissement parallèles.

En 1949, Hess et Barrett proposent un modèle qualitatif pour expliquer la formation de ces KB par glissement de dislocations (Figure 128) [276].

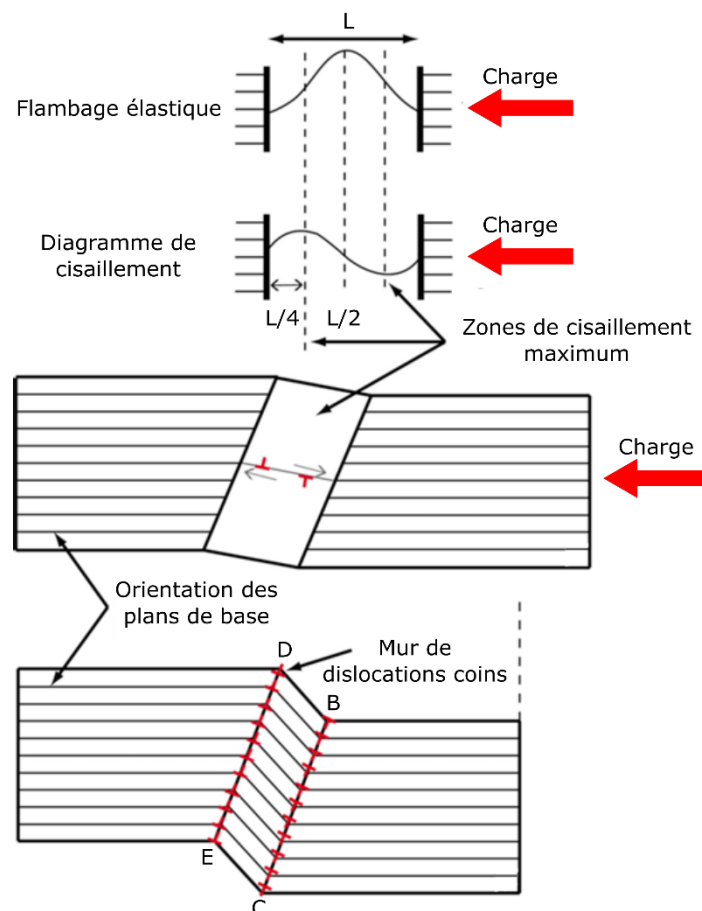


Figure 128 : Modèle de Hess et Barrett concernant le formation des kink-bands [276]

Lorsqu'une colonne de plans de longueur L est soumise à une charge (de direction parallèle aux plans de base, Figure 128 A), la réponse élastique engendre une contrainte de cisaillement maximale en $\frac{L}{4}$ et $\frac{3L}{4}$ (Figure 128 B). Quand la contrainte de cisaillement atteint une valeur critique, des paires de dislocations coins ayant des vecteurs de Burgers opposés apparaissent et glissent en sens contraire dans la région centrale, formant un KB (Figure 128 C). Cette région centrale a une orientation cristallographique différente et elle est délimitée par des murs de dislocations coins appelés « joints de flexion » ou « plans de kink » (BC et DE, Figure 128 D), où l'on observe une déformation importante (pli) du cristal.

Frank et Stroh [277] ont proposé un modèle plus quantitatif qui permet de définir la contrainte critique pour la croissance d'un KB. Dans ce modèle, un mécanisme de nucléation-croissance des paires de dislocations est considéré pour une contrainte supérieure à la contrainte critique. La valeur minimale de rotation des plans de la structure qui permet la croissance du mur de dislocation a été estimée à 3° .

En 2003, Barsoum *et al.* [278] introduisent l'hypothèse de la création d'Incipient Kink Bands (IKB, Figure 129), soit des petits KB apparaissant dans le matériau transitoirement sans pouvoir être observés post-mortem.

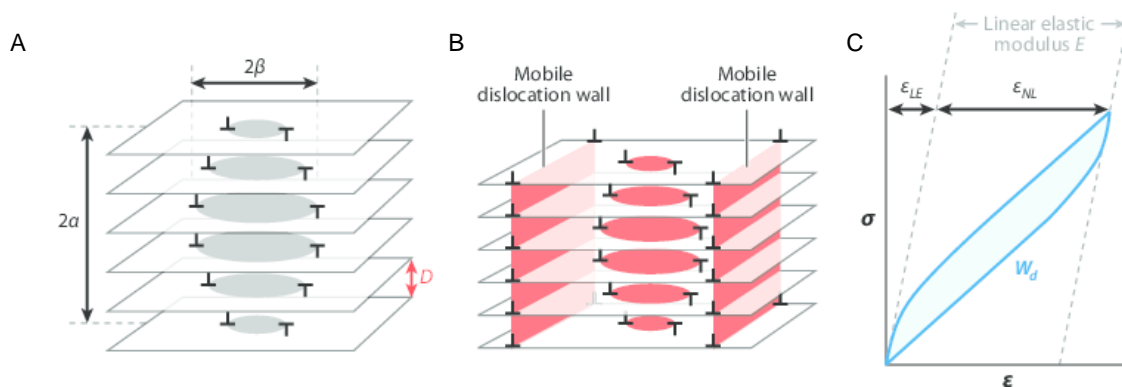


Figure 129 : A. Schéma d'un KB instable (pour une contrainte inférieure à la contrainte critique), B. formation d'un IKB, C. courbe hystérétique de contrainte déformation [279]

Dans ce modèle, les murs de dislocations de sens opposés qui apparaissent restent solidaires, et donc ne se déplacent pas pour contribuer à créer des joints de flexion. Ces IKB seraient formés sous l'application d'une contrainte (chargement) et disparaîtraient lors du déchargement, expliquant ainsi qu'il n'y ait pour l'instant aucune preuve de leur existence. Les IKB peuvent ensuite devenir des KB si les murs de dislocations peuvent se détacher et glisser,

soit généralement pour des contraintes ou températures élevées, ou si le mur rencontre une surface libre ou un joint de grain.

Ces IKB permettent d'expliquer le comportement hystérétique observé sur les courbes de contrainte-déformation lors d'essais en cyclage (Figure 129 c). Les IKB restent ouverts lors de l'application d'une charge et se referment, jusqu'à disparaître spontanément quand la contrainte est supprimée. Une dissipation en énergie accompagne la formation et la disparition des IKB, due aux va-et-vient des dislocations [280]. La valeur de cette énergie dissipée (w_d) correspond à l'aire sous la courbe (donc dans la boucle d'hystérésis) pour chaque cycle par unité de volume de matériau ($\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$). Pour un cycle de charge-décharge allant jusqu'à 1 GPa sur un matériau de Ti_3SiC_2 , une courbe hystérétique complètement réversible est obtenue et l'énergie dissipée w_d atteint environ 25 % de l'énergie mécanique totale ($0,7 \text{ MJ.m}^{-3}$) [278].

Cette quantité d'énergie dissipée dépend fortement de la contrainte maximale du cycle σ_{max} . Pour les matériaux se déformant par KB, la pente de la courbe w_d en fonction de σ_{max} en mode log-log est de 2 selon Frank *et al.* [277].

Par l'observation d'échantillons de Ti_3SiC_2 , de graphite ou de micas après des cycles de contraintes, Barsoum *et al.* [280] ont déduit que les solides anisotropes ayant un rapport c/a élevé se déforment toujours par le biais de KB. Ce groupe de matériaux, avec leur mode d'endommagement et la forme hystérétique de leur courbe mécanique, forme la famille des « Kinking Non-linear Elastic solids » (solides KNE). Un rapport $c/a > 1,4$ dans une structure hexagonale est une condition suffisante pour qu'un matériau puisse faire partie de la famille des solides KNE.

Des différences ont néanmoins été remarquées dans le comportement de certains solides KNE et les cycles d'hystérésis ont pu être classés en deux types (Figure 130).



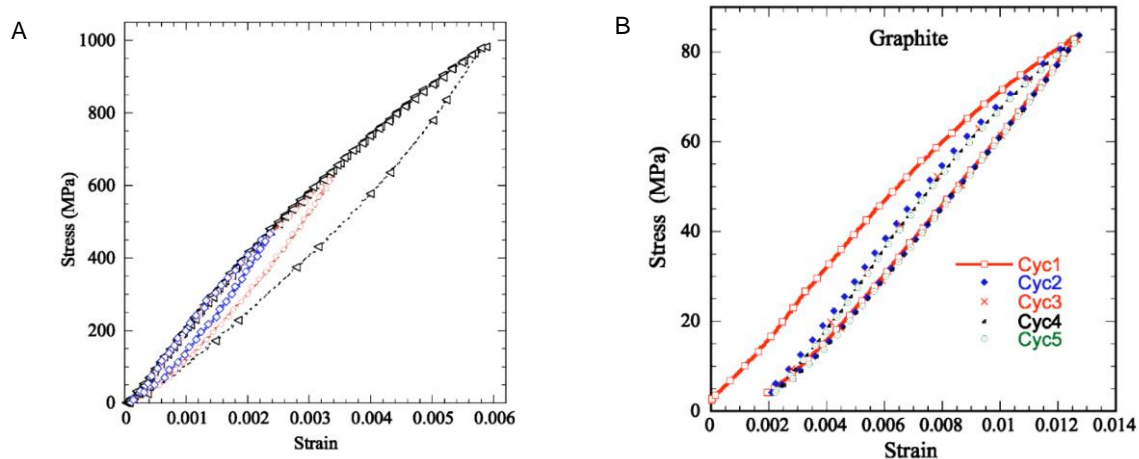


Figure 130 : Courbes de contrainte-déformation pour les solides KNE A. de type I (Ti_3SiC_2) et B. de type II (graphite) [281]

Pour le type I, la réponse mécanique est complètement réversible sans déformation permanente après la décharge alors que, comme c'est le cas du graphite ou du bore hexagonal, une déformation résiduelle est visible pour les KNE du type II. Cette déformation résiduelle apparaît dès le premier cycle et reste stable jusqu'à la fin de l'essai [281].

V.1.1.3. Modèle de Poon : influence des microfissures

D'autres hypothèses ont été présentées dans la littérature pour expliquer ce comportement hystérétique réversible. En 2011, Poon *et al.* [282] ont présenté une théorie dont les résultats se basent sur les travaux de Kachanov [283,284], Lawn et Mashal [285]. Ils s'appuient sur l'observation des trois types d'endommagement après des tests de compression d'un échantillon de Ti_2AlC : des KB, des délaminations entre les feuillets et des fissures intergranulaires.

Les auteurs ont constaté que l'endommagement du matériau ne commence que quand la contrainte dépasse une limite d'élasticité (Figure 131).

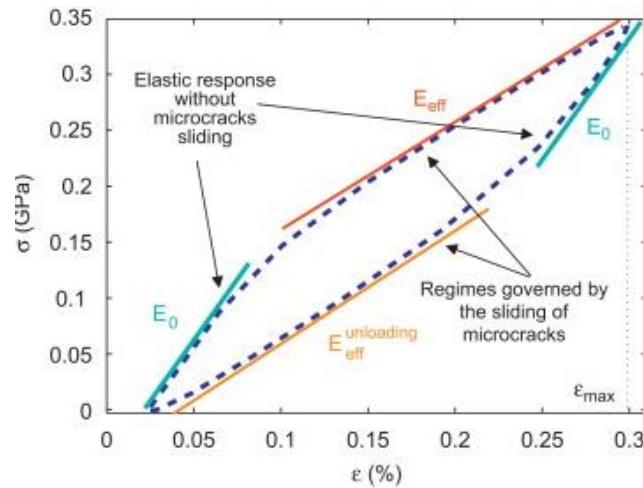


Figure 131 : Différents régimes de la réponse mécanique de Ti_2AlC en charge-décharge [282]

Avant cette limite, le module effectif E_{eff} est égal au module initial E_0 du matériau et aucune hystérésis n'est observée : le matériau a un comportement élastique. Leur modèle s'est ensuite basé sur l'hypothèse que la baisse de module d'Young de E_0 à E_{eff} est due à la formation de KB et que le caractère hystérétique de la réponse est dû à la dissipation d'énergie par frottement de deux faces opposées de fissures fermées.

V.1.1.4. Modèle de Jones : influence de l'orientation des grains

En 2014, Jones *et al.* [286] ont étudié la réponse d'un échantillon de Ti_3SiC_2 polycristallin par compression cyclée 5 fois jusqu'à 400 MPa. Contrairement aux résultats présentés par Barsoum [278,280,281], une contrainte résiduelle a été observée par déformation plastique lors du premier cycle (Figure 132 A).

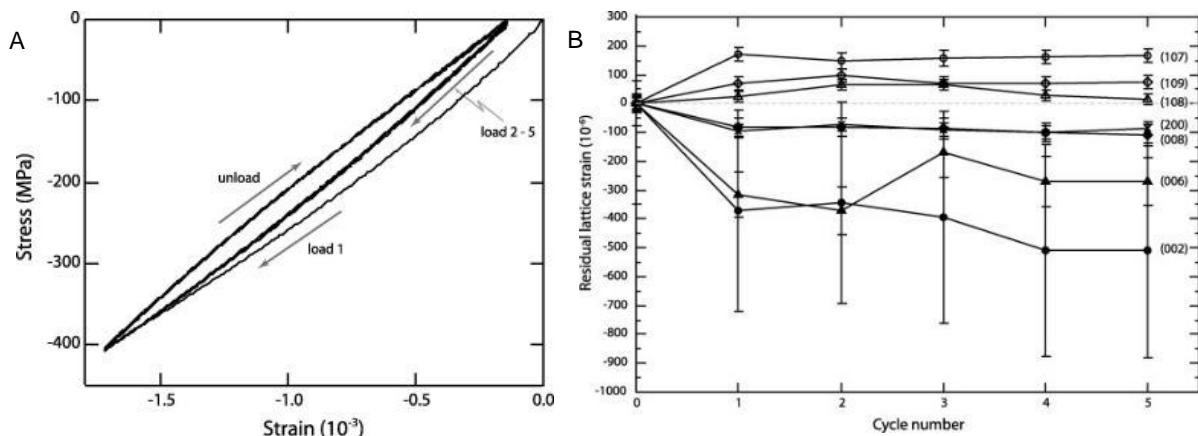


Figure 132 : A. Courbe contrainte-déformation obtenue lors du cyclage jusqu'à 400 MPa de Ti_3SiC_2 par [286] et B. contraintes résiduelles par analyses DRX pour des grains mous de type (00x) et des grains durs (10y)



Les tests de compression ont été couplés avec des analyses DRX par synchrotron pour déterminer les valeurs de contraintes résiduelles (Figure 132 B). Ces mesures ont confirmé que les contraintes résiduelles apparaissent pendant le premier cycle de charge-décharge et variaient en signe et en amplitude selon la nature du grain (grains « mous » et grain « durs »). Cette allure de courbe serait donc due à un transfert de charge entre grains lors de cyclage en contrainte. Les grains orientés avec des faibles ou forts angles par rapport à l'axe de compression, soit parallèles ou perpendiculaires, ont des systèmes de glissement basaux plus faciles à activer et sont assimilables à des grains « mous ». Les grains avec un angle intermédiaire par rapport à l'axe de compression présentent peu de systèmes de glissement disponibles et ils sont assimilables à des grains durs. Pendant la charge, les contraintes sont accommodées en grande partie par les grains mous et s'accumulent dans les grains durs. Différents états de contrainte-déformation sont donc présents dans les grains, menant à une déformation permanente lors du premier cycle. Lors des cycles suivants, l'état de contrainte interne est déjà atteint, et l'hystérèse est observée par transfert de charge entre les grains.

Une autre approche a été développée par Guitton *et al.* [287]. Dans leurs travaux, Ti_2AlN a subi des cycles de compression, et des mesures de diffraction des neutrons *in situ* ont été réalisées pour pouvoir différencier les grains selon leur axe de compression. Ces résultats ont montré que, pendant la charge, certains grains sont dans leur régime élastique alors que d'autres commencent déjà à se déformer plastiquement. Sur la base des précédentes explications, il pourrait être attendu que les grains se déformant soient ceux orientés à 45° par rapport à l'axe de compression, où les contraintes sont maximales. La diffraction des neutrons a permis de montrer que les grains possédant leurs plans de base perpendiculaires à la compression se déformaient en premier, ce qui sous-entendrait que le champ de contraintes internes n'est pas homogène mais est suffisamment élevé dans certaines zones pour déformer les grains durs. Les grains parallèles à l'axe de compression se déformeraient plastiquement par nucléation de dislocations en faible densité. Celles-ci sont soit stockées aux joints de grains, ou parcourent le grain en sens opposé pour revenir à leur source lors du déchargement.

Cette théorie sur l'influence de l'orientation des grains par rapport à leur capacité à dissiper de l'énergie est en fait similaire à un effet bien connu dans la littérature : l'effet Bauschinger, publié dès 1881 (Figure 133) [288].



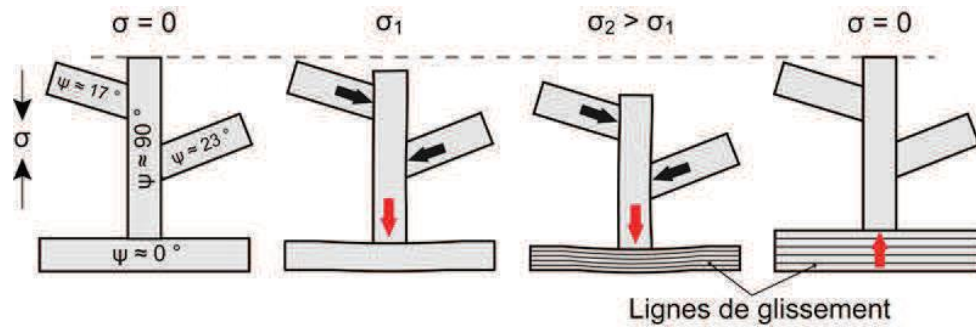


Figure 133 : Illustration de l'effet Bauschinger : la déformation produite par le grain longitudinal sur le grain transversal est symbolisée par la flèche rouge, les autres grains transversaux produisent également une déformation hétérogène au niveau des flèches noires

Ces auteurs ont donc montré l'influence d'une microstructure complexe sur la réponse mécanique d'un matériau soumis à une contrainte cyclique. Plusieurs mécanismes sont vraisemblablement mis en jeu, pouvant expliquer ce phénomène d'hystérèse. Les phases MAX sont donc des matériaux capables de dissiper de l'énergie, par des phénomènes de dislocations et de mouvements de plans dans la structure. Ces propriétés leur confèrent un caractère plastique et par extension une plus grande résistance à la contrainte. Ces propriétés mécaniques dépendent néanmoins de la température.

V.1.2. Influence de la température

Une chute des propriétés mécaniques des phases MAX a été observée quand les essais sont réalisés à une température supérieure à la température de transition fragile-ductile (BPTT : Brittle-to-Plastic Transition Temperature). Pour la plupart des phases MAX, cette température de transition se situe entre 800 et 1100 °C [9,279]. La BPTT de Ti_2AlC se situe vers 1050 °C [289] et celle de Ti_3AlC_2 aux alentours de 1000 °C [290].

Zhang *et al.* [291] ont procédé à la mise en compression d'un échantillon de Ti_3SiC_2 polycristallin à différentes températures. La courbe de contrainte-déformation (Figure 134 A) montre bien l'augmentation de la plasticité avec l'augmentation de la température. La BPTT de cet échantillon est aux alentours de 850 °C. Il a été observé par Radovic *et al.* [292] que le module d'Young baissait considérablement avec la température de test pour des essais en tension sur du Ti_3SiC_2 (Figure 134 B).

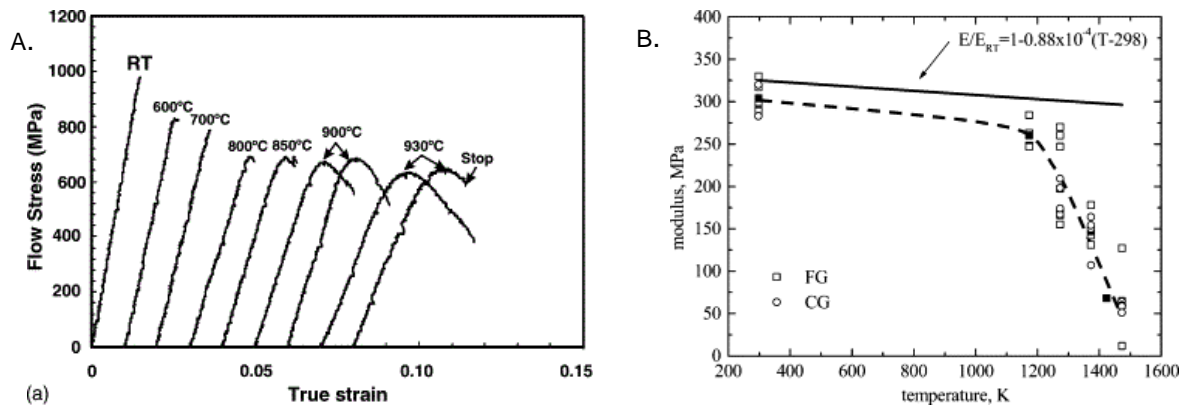


Figure 134 : A. Courbes de contrainte-déformation en-dessous de 1000 °C [291] et B. Évolution des modules d'Young avec la température [292]

Barsoum *et al.* [279] ont déduit de cette observation qu'aucun système additionnel de glissement (ou de dislocation) hors plan basal n'était activé mais que la transition était liée à des phénomènes de décohésion et de délamination des grains.

Guillon *et al.* [293] ont observé par TEM la déformation de Ti_2AlN à 900 °C sous pression. À température ambiante, seules des dislocations basales sont présentes mais à plus haute température, contrairement à la théorie soutenue par Barsoum *et al.*, des dislocations hors plan de base sont visibles (Figure 135).

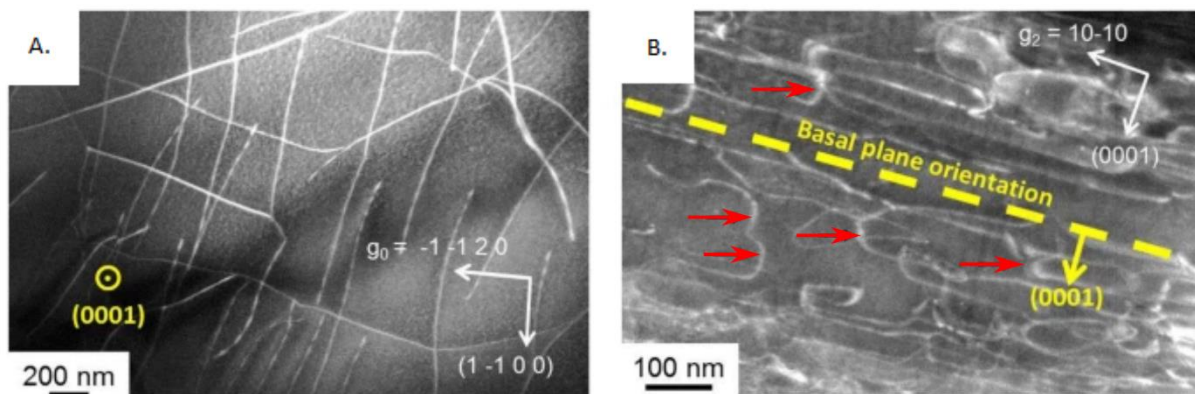


Figure 135 : A. Dislocations à température ambiante et B. dislocations dans l'échantillon déformé à 900 °C. Les dislocations hors plans basaux sont montrés par les flèches rouges [293]

Leur étude a prouvé que ces dernières expliquent la ductilité du matériau à haute température. Ces changements structuraux majeurs sont donc responsables de l'apparition d'une BPTT et de la chute de la limite de comportement élastique avec l'augmentation de la température.



Les propriétés mécaniques de ces phases diminuent donc avec la température par des phénomènes de glissement de dislocations dans le plan basal, de décohésion et de délamination des grains. De plus, au-dessus d'une température de transition fragile-ductile, le mouvement des dislocations peut être activé dans et hors du plan de base, accélérant la déformation du matériau. La température est donc un paramètre influant grandement les propriétés mécaniques mesurées. D'autres caractéristiques propres à l'échantillon, telles que sa composition ou sa microstructure, impactent également ses propriétés.

V.1.3. Influence de la composition et de la microstructure

Les études présentées ici décrivent des propriétés mesurées expérimentalement sur des échantillons monophasés. Néanmoins, comme expliqué dans les **Chapitre I** et **III**, il peut être difficile d'éliminer les phases secondaires dans les échantillons, du fait de réactions compétitives et de la stabilité relative des phases MAX. Il a aussi été montré que la microstructure du matériau testé, par des paramètres tels que la taille des grains et la présence de porosité, influe notablement sur les hystérèses observées et le comportement mécanique des matériaux.

V.1.3.1. Influence de la présence de phases secondaires

L'influence de la présence de phases secondaires sur les propriétés mécaniques des phases MAX a été rapportée par Wan *et al.* [294]. Cette équipe a synthétisé des composites $Ti_3Si(Al)C_2/SiC$ par un traitement HP à 1560 °C pendant 60 min, puis 1400 °C pendant 30 min. Ils ont montré que la présence de 30 %vol. de SiC dans l'échantillon permettait d'augmenter le module d'Young de 312 à 363 GPa et de multiplier par 3 la dureté Vickers, passant de 4,02 à 12,70 GPa. De plus, ces propriétés évoluent linéairement avec la quantité de SiC ajouté en suivant une loi des mélanges. Le plus grand module d'Young de SiC (~ 440 GPa) et sa plus grande dureté (~ 25,5 GPa) sont donc responsables des meilleures propriétés mécaniques présentées par le composite. La dureté du matériau étant plus importante, la résistance aux frottements a également été améliorée par la présence de la phase SiC. Par ailleurs, une meilleure résistance à l'oxydation a été observée dans les conditions de pression et de températures étudiées (jusqu'à 1100 °C sous P_{atm}), avec une oxydation en régime passif de SiC et la formation d'une couche adhérente et dense de SiO_2 . Le matériau possède néanmoins une plus faible résistance à la flexion, de l'ordre de 355 MPa pour 30 %vol. en SiC contre 475 MPa sans SiC. Les auteurs ont expliqué cette tendance par la présence de contraintes résiduelles



après traitement thermique, dues aux différences entre les coefficients d'expansion thermique de ces phases ($4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour SiC et $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$).

Récemment, Kozak *et al.* ont comparé la réponse mécanique en cyclage de deux échantillons denses présentant une taille de grain comparable ($\sim 10 \mu\text{m}$) mais avec une proportion de phase Ti_3SiC_2 différente [295]. L'échantillon 1, préparé par frittage SPS d'une poudre commerciale, contient 72 wt.% de Ti_3SiC_2 , 20 wt.% de TiC et 8 wt.% de TiSi_2 . L'échantillon 2, fritté par HP à partir d'une poudre obtenue par SHS, contient moins de phase MAX (52 wt.% de Ti_3SiC_2) et 48 wt.% de TiC. Une plus grande rigidité est observée pour l'échantillon contenant le plus de TiC, du fait de son plus grand module d'Young ($\sim 400 \text{ GPa}$ contre 330 GPa pour Ti_3SiC_2). Les auteurs ont montré qu'une plus faible proportion de phases secondaires a permis d'observer une meilleure résistance à la flexion (810 MPa pour 72 wt.% contre 658 MPa pour 52 wt.% de phase MAX). De plus, cet échantillon a présenté un comportement non-linéaire plus marqué avec une chute des modules apparents plus importante au fur et à mesure des cycles de contraintes appliqués. Une plus grande proportion de phase MAX Ti_3SiC_2 a donc mené à une plus grande contrainte à la rupture et une plus grande déformation subie par l'échantillon, soit à une meilleure capacité à dissiper de l'énergie par l'endommagement du matériau. L'observation au MEB du matériau après les tests mécaniques a indiqué des délaminations des feuillettes dans les grains de phase MAX et de microfissures entre ou dans les phases secondaires, qui peuvent venir de la différence de rigidité entre les phases [201].

La présence d'une phase secondaire impacte donc les propriétés mécaniques du matériau final : une phase secondaire avec un module d'Young important pourra ainsi améliorer la rigidité de l'échantillon, et inversement. Ces phases secondaires influent également sur les mécanismes de dissipation d'énergie, en augmentant la création de microfissures entre les grains par la présence de contraintes résiduelles. Il est par ailleurs admis que les propriétés d'un matériau sont fortement dépendantes de la taille des grains le constituant.

V.1.3.2. Influence de la taille des grains

Barsoum *et al.* ont montré, par des cyclages en compression, que la réponse hystérétique de la phase Ti_3SiC_2 était dépendante de la taille des grains (Figure 136) [279].



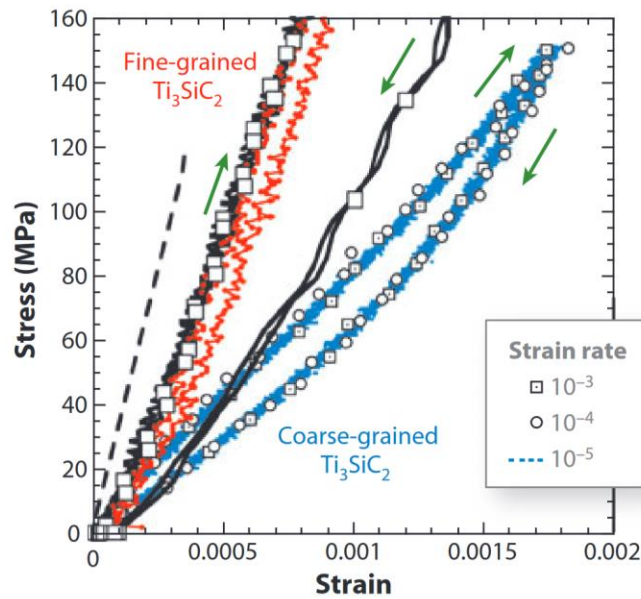


Figure 136 : Réponse hystérétique de la phase Ti_3SiC_2 pour différentes tailles de grains, en rouge et noir pour des grains de petite taille et en bleu pour des grains plus gros [279]

Une plus grande rigidité est observée dans le cas de petits grains, ainsi qu'un caractère plastique moins important avec une aire sous la courbe moindre. Les auteurs ont aussi étudié l'influence de la vitesse d'application de la contrainte mais les hystérèses observées sont identiques en forme et en aire, ce qui indique que celle-ci a peu d'impact. Ils ont également montré dans un autre travail que la contrainte à rupture en compression était supérieure pour des échantillons possédant des petits grains. Pour des grains de 20-25 μm , l'échantillon présente une contrainte à rupture de 540 MPa contre 393 MPa pour des grains de 100 à 200 μm [16].

Kozak *et al.* ont également étudié, par des cyclages en flexion, les résistances de deux échantillons contenant une proportion équivalente de Ti_3SiC_2 [295]. Des grains plus petits, d'environ 8 μm , ont présenté une contrainte à la rupture de 658 MPa, contre 407 MPa pour des tailles de grains d'environ 20 μm . Ils expliquent que les grains les plus gros dissipent plus d'énergie pour une même contrainte appliquée, à cause d'une déformation plus facile dans les plus gros grains [201].

Dans l'ensemble, les échantillons avec des petits grains présentent de meilleures propriétés mécaniques, avec des contraintes à la rupture plus élevées. Cependant, ils ont moins la possibilité de se déformer afin de dissiper de l'énergie [279]. Dans le cas de grains plus grands, la ténacité du matériau est améliorée, compte tenu de leur meilleure capacité à se déformer et à se délaminer [22].

La densité relative du matériau, et donc sa porosité, exercent également une influence sur les propriétés mécaniques du matériau testé.

V.1.3.3. Influence de la porosité

Zhou *et al.* ont étudié la réponse d'échantillons denses à 90 et 100 % de Ti_2AlC lors d'essais cycliques en compression (Figure 137).

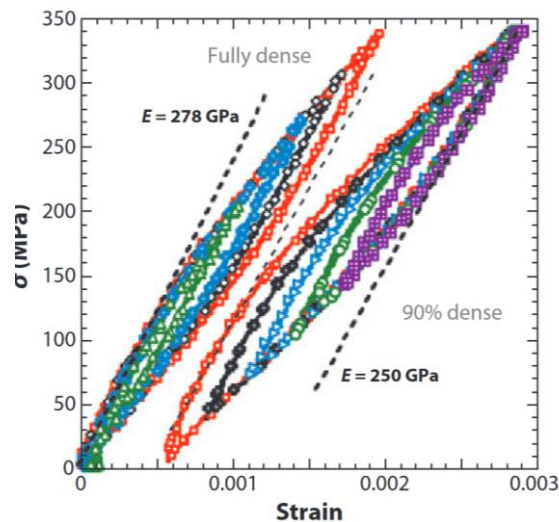


Figure 137 : Réponse hystérétique de la phase Ti_2AlC d'un échantillon complètement dense et à 90 % de densité relative. La courbe de ce dernier a été décalée sur la droite pour plus de clarté [279,296]

L'échantillon dense à 90 % présente des cycles hystérétiques plus ouverts que l'échantillon dense et dissipe donc plus d'énergie par unité de volume [296]. Barsoum *et al.* expliquent que la déformation des grains, par créations de KB notamment, est une forme d'instabilité plastique et que des matériaux moins rigides, ou poreux, sont plus enclins à les développer que des matériaux denses [279]. Ces observations ont été confirmées par des expérimentations similaires de Poon *et al.* [282]. Lors de cyclages en compression, l'échantillon le moins dense a commencé à se déformer pour une contrainte seuil assez faible de 130 MPa, contre 540 MPa pour l'échantillon dense. De façon cohérente, l'échantillon moins dense a présenté une contrainte à rupture plus faible, de 440 MPa contre 890 MPa pour Ti_2AlC dense.

Afin de caractériser les propriétés mécaniques des phases MAX, il est ainsi intéressant voire nécessaire de connaître le taux de densification, la taille des grains et la composition du matériau investigué. Pour pouvoir comparer les résultats, ces caractéristiques devront être sensiblement équivalentes pour s'assurer qu'elles n'influent pas sur les résultats obtenus.

Différentes techniques, rapportées dans la littérature ont été mises en œuvre afin de caractériser mécaniquement les phases MAX. Le choix des techniques sélectionnées dans ces travaux, ainsi que leur principe, seront précisés dans les paragraphes suivants.

V.2. Méthodes de caractérisation mécanique

Dans ces travaux, les méthodes de caractérisation ont été sélectionnées afin de déterminer le comportement mécanique de ces phases et de mettre en évidence les mécanismes de dissipation d'énergie rencontrés dans les phases MAX.

Les phases MAX sont des matériaux présentant un caractère rigide (module d'Young élevé), mais possédant également des niveaux de déformations à rupture bien au-dessus de la moyenne des autres matériaux céramiques classiques. La technique d'échographie ultrasonore au contact (en réflexion ou en transmission) est une méthode non-destructive active permettant d'obtenir des informations sur les propriétés d'élasticité d'un matériau. Elle permet de déterminer son module d'Young (E), son module de cisaillement (G) et par méthode indirecte le coefficient de poisson (ν). En connaissant la masse volumique et l'épaisseur de l'échantillon considéré, les propriétés précédemment citées sont calculées à partir des vitesses des ondes, longitudinales et transversales, se propageant dans le matériau.

Comme présenté précédemment, les matériaux de l'étude possèdent également un caractère non-linéaire, avec une déformation notable lors du chargement mécanique. Afin d'étudier les évolutions microstructurales et les phénomènes de déformations mis en jeu, les échantillons ont été soumis à une sollicitation de flexion. Ce type de chargement est particulièrement adapté pour l'analyse de matériaux fragiles, tels que les céramiques. En effet, la présence conjuguée de deux sollicitations (traction et compression) lors d'un essai permet de mieux rendre compte du comportement réel du matériau. En fait, dans un essai de flexion, un essai de traction et un essai de compression sont réalisés simultanément. Les essais de flexion peuvent être réalisés avec un montage 3 ou 4 points. L'utilisation d'un montage de flexion 4 points permet d'obtenir dans la partie centrale de l'échantillon un moment fléchissant M_f pur (champs de contrainte de traction et de compression pur) et de s'affranchir de l'effort tranchant T apparaissant dans les parties extrêmes (Figure 138).



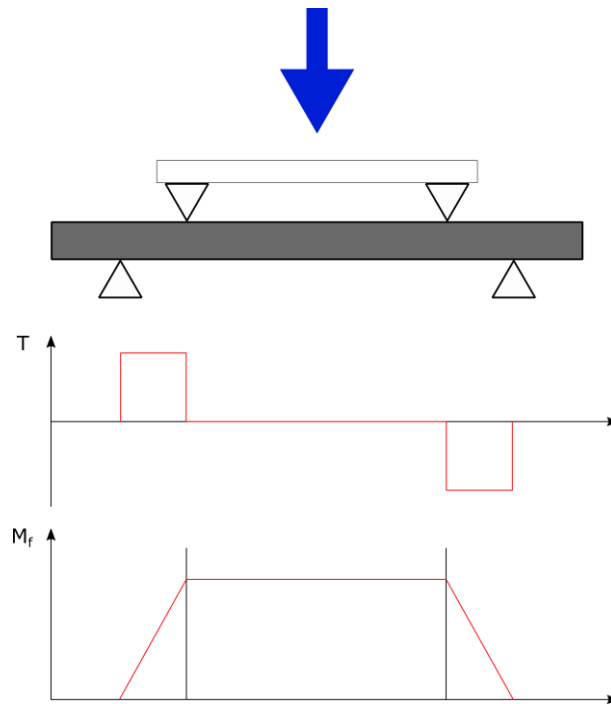


Figure 138 : Répartition de l'effort tranchant T et du moment fléchissant M_f lors d'un essai de flexion 4 points

Il est ainsi possible de déterminer le module d'Young (dans le domaine élastique du matériau) pour peu que la déformation sur les faces en tension et compression soit mesurée. De plus, la littérature a montré que ce type de contraintes permet d'observer la formation de délaminations et microfissures dans les phases MAX [295,297].

Les essais de flexion offrent incontestablement des informations macroscopiques pertinentes sur la résistance intrinsèque du matériau. Ceci n'est cependant pas suffisant pour caractériser de manière approfondie les phénomènes impliqués. Afin d'obtenir des informations (qualitatives et quantitatives) supplémentaires à plus faible échelle sur la nature, mais aussi sur la chronologie d'occurrence des mécanismes mis en jeu, les essais de flexion ont été couplés avec la technique d'émission acoustique (EA) pendant l'essai, suivis d'une analyse microstructurale *post-mortem* par microscopie à balayage (MEB). En effet, les mécanismes de déformation et de fissuration sont, par définition, dissipateurs d'énergie, énergie qui se retrouve sous la forme d'ondes ultrasonores se propageant dans le matériau. Le couplage de ces techniques permet de corréler et de recouper les hypothèses faites au préalable sur les phénomènes mis en jeu au niveau granulaire. Détaillons maintenant les différentes méthodes précitées.



V.2.1. Caractérisation des propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore au contact

Cette technique se base sur la mesure de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores se propageant à l'intérieur du matériau. Celles-ci sont produites par un générateur d'onde ultrasonore (Panametrics NDT, model 5072 PR, Sofranel). La mesure peut être mise en œuvre selon deux modes : en transmission ou en réflexion. Cette méthode est qualifiée « d'active » (excitation par une onde incidente et analyse de l'onde transmise ou réfléchi). Dans le premier cas, deux transducteurs sont utilisés : l'émetteur qui envoie l'onde et le récepteur qui la reçoit. Dans le deuxième cas, un seul transducteur est utilisé : l'onde émise à l'interface air/matériau traverse le matériau et est réfléchi à l'interface matériau/air avant d'être détectée de nouveau par le capteur (écho de fond) (Figure 139).

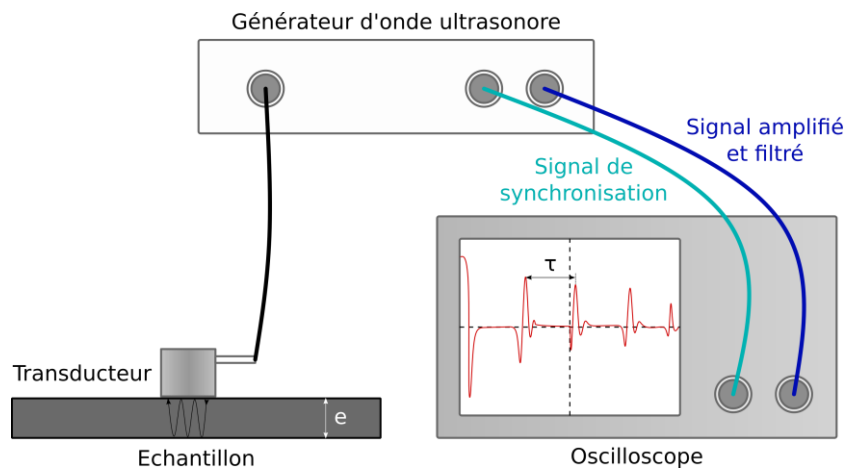


Figure 139 : Schéma de la mise en œuvre de l'échographie ultrasonore au contact

On peut ainsi, grâce à un oscilloscope (Waverunner, LT322, LeCroy) permettant de connaître la durée entre chaque écho de l'onde et à la mesure de l'épaisseur de l'échantillon, déterminer la vitesse de propagation des ondes dans le matériau. La vitesse de l'onde est calculée suivant l'Équation V-1 pour une mesure en mode réflexion.

$$V_{L \text{ ou } T} = \frac{2e}{\tau_{L \text{ ou } T}} \quad \text{Équation V-1}$$

Avec V la vitesse de l'onde (en m.s^{-1}), e l'épaisseur de l'échantillon (en m) et τ le temps mesuré entre deux signaux (en s). L et T correspondent respectivement une onde longitudinale et à une onde transversale.

Les valeurs du module d'Young (E en GPa), du module de cisaillement (G en GPa) et du coefficient de Poisson (ν) peuvent être déduites de la vitesse de propagation de l'onde dans le matériau et de sa masse volumique ρ (en g.m^{-3}) (**Équation V-2** à **Équation V-4**) [298].

$$E = \rho \times \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\left(\frac{V_L}{V_T}\right)^2 - 1} \quad \text{Équation V-2}$$

$$G = \rho \times V_T^2 \quad \text{Équation V-3}$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad \text{Équation V-4}$$

Dans ces travaux, les mesures ultrasonores sont réalisées en réflexion dans la direction parallèle à l'application de la pression lors du frittage. En effet, les échantillons étudiés présentent une microstructure lamellaire, dont nous cherchons à étudier les propriétés mécaniques, s'orientant préférentiellement perpendiculairement à l'application de la pression. Les transducteurs utilisés sont de fréquence 10 MHz (WC37-10 et SW37-10, Ultrason Group).

Un milieu de couplage est placé entre le transducteur et la surface des matériaux pour optimiser la transmission de l'onde à cette interface et obtenir le signal de plus grande amplitude possible. Dans le cas d'ondes longitudinales, l'eau est utilisée. Pour les ondes transversales, nécessitant une certaine rigidité de cisaillement pour se propager, les mesures sont réalisées avec une graisse de contact acoustique. Un minimum de trois mesures est effectué permettant une analyse statistique satisfaisante. Les valeurs sont présentées avec une incertitude de 5 %.

V.2.2. Essais de flexion 4 points et couplage avec l'émission acoustique

Afin de caractériser la résistance mécanique des phases MAX, des essais de flexion 4 points ont été réalisés. Deux types d'essais ont été conduits : dans un premier temps, la contrainte a été augmentée linéairement jusqu'à la rupture du matériau afin de connaître sa contrainte maximale à la rupture (essai « one shot »). Des essais en cyclage, avec une contrainte maximale incrémentée à chaque cycle, ont ensuite été réalisés, afin d'augmenter l'endommagement du matériau et d'obtenir plus d'informations sur les mécanismes de déformation. La contrainte appliquée sur l'échantillon est calculée par la relation suivante (**Équation V-5**).



$$\sigma = \frac{3 \times L_o \times F}{4 \times b \times h^2} \quad \text{Équation V-5}$$

Avec σ la contrainte (en MPa), L_o la distance entre les supports inférieurs (en mm, Figure 140), F la force (en N), b la largeur et h la hauteur (en mm) de l'échantillon.

Les essais ont été réalisés sur la machine Instron 5969 avec des échantillons de dimensions $45 \times 3,5 \times 3,5 \text{ mm}^3$ environ. Ces barrettes sont découpées dans un échantillon fritté massif à la micro-tronçonneuse et les faces sont rectifiées deux à deux pour être parallèles. Elles sont ensuite polies avec des disques abrasifs et des suspensions diamantées jusqu'à une taille de particules de $3 \mu\text{m}$ afin de minimiser les amorces de rupture. Pour connaître la déformation de la barrette lors de l'application de la contrainte, des jauges de déformation (LY41 6/350, HBM et KFRB Series, Kyowa) sont collées sur les faces en tension et compression. Les valeurs de contraintes et de déformations à rupture sont présentées avec une incertitude de 5 %.

La vitesse de déplacement de la traverse (\dot{r}) est fixée à $0,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, ce qui correspond à une vitesse de déformation ($\dot{\epsilon}$) de $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Équation V-6, [299]).

$$\dot{\epsilon} = \frac{6 \times e \times \dot{r}}{(L_o - L_i)(L_o + 2L_i)} \quad \text{Équation V-6}$$

Avec L_o la longueur entre les supports inférieurs (ou externes) du montage et L_i la longueur entre les supports supérieurs (ou internes) du montage de flexion 4 points. Pour celui utilisé, $L_o = 40 \text{ mm}$ et $L_i = 20 \text{ mm}$ (Figure 140).

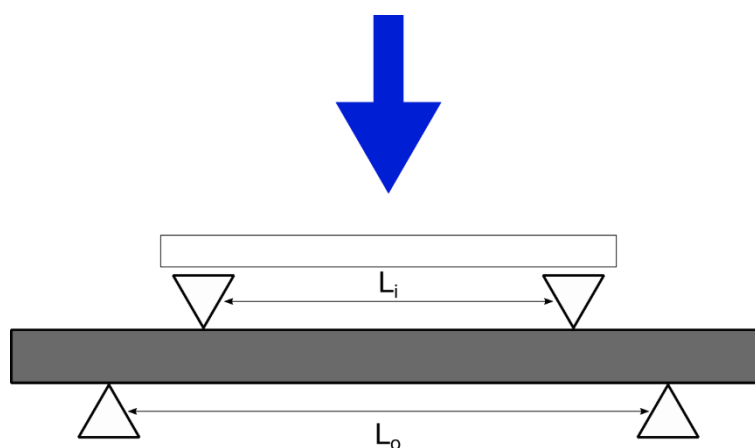


Figure 140 : Schéma du montage de flexion 4 points

Afin d'étudier le caractère non-linéaire du comportement des phases MAX, il est nécessaire de définir un paramètre qui offre des informations sur ce phénomène. Poon *et al.* ont

utilisé la forme de l'hystérèse obtenue lors d'essai mécanique cycliques [282]. Quatre paramètres sont définis afin de quantifier l'ouverture du cycle et donc le caractère non-linéaire (Figure 141). Ce sont les modules apparents en début et fin de la charge (E_{SL} et E_{EL} , avec S : start, E : end et L : loading) et de début et de fin de décharge (E_{SU} et E_{EU} , avec U : unloading).

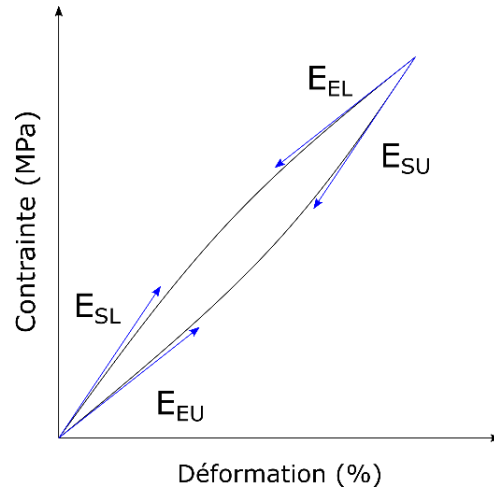


Figure 141 : Définition des modules d'élasticité apparents de début et fin de charge et de décharge d'une hystérèse [201]

L'émission acoustique (EA) de l'échantillon a été enregistrée lors des essais de flexion 4 points. Cette méthode non-destructive passive, permet d'obtenir des informations sur les changements structuraux ou microstructuraux des matériaux, tels que les transformations de phase, les mouvements de dislocations, les fissures intergranulaires, la fracture de grains ou encore la délamination de matériaux en couches [300]. En effet, ces évènements sont intimement liés à la dissipation d'énergie sous forme d'ondes acoustiques, de fréquence généralement comprise entre 20 kHz et 10 MHz [301]. Ces ondes possèdent des caractéristiques principalement en amplitude, fréquence et énergie qui sont corrélées à la nature des phénomènes les créant, et qui permettent de les comparer afin de les trier en différentes populations pour *in fine* les identifier (Figure 142, Tableau 50).

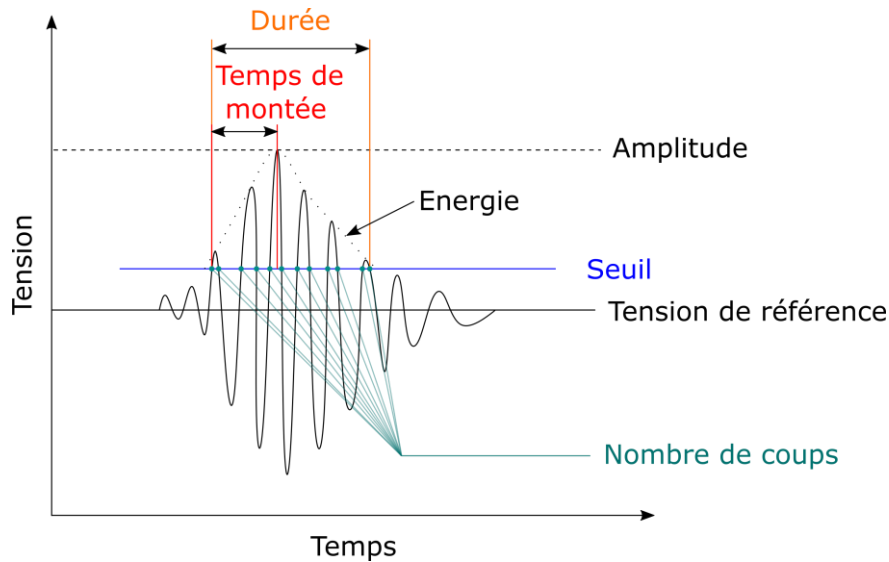


Figure 142 : Description et paramètres caractérisant une salve d'EA

Tableau 50 : Caractéristiques typiques (paramètres de forme) des salves d'émission acoustique

Caractéristique	Description
Seuil (dB)	Afin d'éliminer les bruits de l'environnement pouvant générer des signaux sonores, une valeur seuil est définie. Seuls les signaux dont l'amplitude dépasse la valeur seuil sont considérés.
Amplitude (V)	L'amplitude est la valeur maximale de la tension du signal. Cette valeur est directement corrélée à l'énergie. L'amplitude peut aussi être exprimée en dB, avec une référence à $1 \mu V$.
Temps de montée ou risetime (μs)	Le temps de montée correspond à la durée nécessaire pour que le signal atteigne sa valeur maximale d'amplitude après avoir dépassé la valeur de seuil.
Durée (μs)	La durée correspond au temps s'écoulant entre la première et la dernière fois que le signal dépasse la valeur de seuil.
Énergie (attoJ ou $10^{-18} J$)	L'énergie du signal communique des informations sur la nature de la source et l'intensité de l'endommagement. L'énergie peut être calculée comme étant l'aire sous la courbe de l'amplitude du signal.
Nombre de coups	C'est le nombre de fois que le signal franchit le seuil pendant sa durée.
Centroïde en fréquence (Hz)	Ce paramètre décrit la fréquence moyenne du signal détecté. Il ne doit pas être confondu avec la fréquence de pic qui correspond à la fréquence générant la plus grande intensité sonore.

L'acquisition des données a été effectuée par le système Express-8 de Mistras Group Inc., France. Pour s'assurer de l'acquisition correcte des signaux, c'est-à-dire pour permettre la détection de chaque évènement comme un signal unique, différents paramètres temporels doivent être définis. Ceux-ci dépendent du matériau étudié et permettent de définir la fenêtre de temps d'acquisition du signal (Figure 143, Tableau 51).

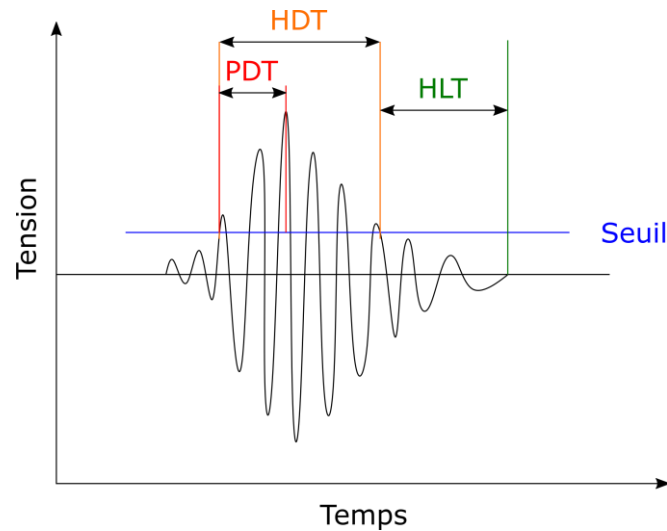


Figure 143 : Définition des fenêtres temporelles pour la séparation des signaux

Tableau 51 : Paramètres définissant la fenêtre de temps d'acquisition des signaux sonores

Paramètre	Description
Peak Definition Time (PDT)	Ce paramètre correspond au temps nécessaire au signal pour atteindre son amplitude maximale. Il est défini quand le signal dépasse la valeur de seuil puis est actualisé à chaque amplitude supérieure détectée. Cette valeur correspond au temps de montée, et l'amplitude correspondante est aussi enregistrée.
Hit Definition Time (HDT)	Cette valeur correspond à la durée du signal. La fenêtre de temps commence quand le signal dépasse la valeur seuil pour la première fois et est actualisé à chaque fois qu'il la franchit de nouveau.
Hit Lockout Time (HLT)	Cette durée définit le temps de la fenêtre d'acquisition : ce temps doit s'être écoulé avant de pouvoir détecter un autre signal. Ce paramètre engendre donc une période où aucun signal n'est détecté ce qui permet de s'affranchir des signaux secondaires provenant de la réflexion du signal acoustique initial.



Chapitre V : Frittage et caractérisation du comportement mécanique endommageable des phases MAX

Ces paramètres peuvent être définis en réalisant au préalable la méthode de la source Hsu-Nielsen (norme NF EN 1330-9, [302]), qui consiste à simuler un événement acoustique au moyen d'un cassé de mine de cérium (Pencil-Lead Breakage, PLD) sur le matériau. La mine doit avoir une dureté 2H, un diamètre de 0,5 mm, et une longueur de 3 mm. L'amplitude du signal détecté doit être supérieure à 80 dBEA. (Figure 144).

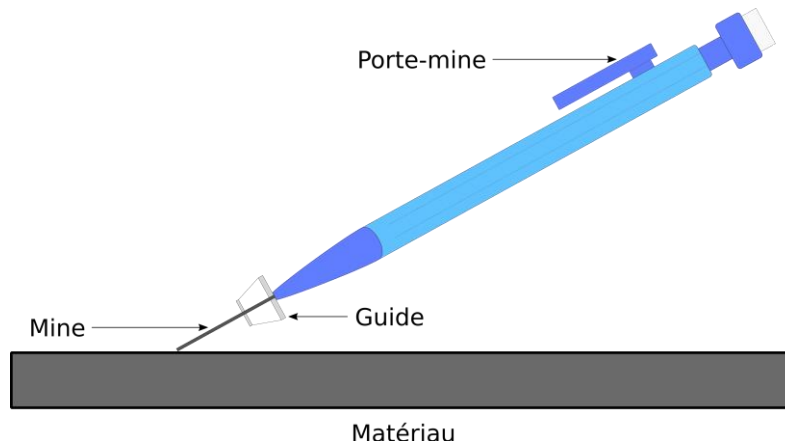


Figure 144 : Schéma de principe du test de Hsu-Nielsen

L'onde se propageant dans le matériau est détectée grâce à un transducteur placé sur l'échantillon (PAC Pico S/N 2346, Mistras Group), et maintenu par de la colle cyanoacrylate (Loctite®). Ce test possède une bonne répétabilité et permet de vérifier la bonne adhésion du transducteur sur l'échantillon. Un seul signal doit être détecté. Ce test a permis de définir pour nos matériaux un PDT de 300 μ s, HDT de 1000 μ s et HLT de 1000 μ s.

Un deuxième transducteur (PAC Micro80, Mistras Group) est placé sur le montage de flexion et permet de recueillir les signaux sonores provenant de l'environnement immédiat de l'échantillon (frottements du montage, bruits parasites impulsionnels, etc.). Ces signaux sont ensuite soustraits à ceux enregistrés par le transducteur placé sur l'échantillon. Les deux transducteurs utilisés ont une large bande de détection, de 200 à 1000 kHz. Ils sont liés à un pré-amplificateur externe de 40 dB (2/4/6 AST, Mistras Group). Le seuil de détection a été défini à 40 dB car cette valeur permet de s'affranchir des signaux acoustiques provenant de l'environnement. La figure suivante illustre le dispositif expérimental (Figure 145).

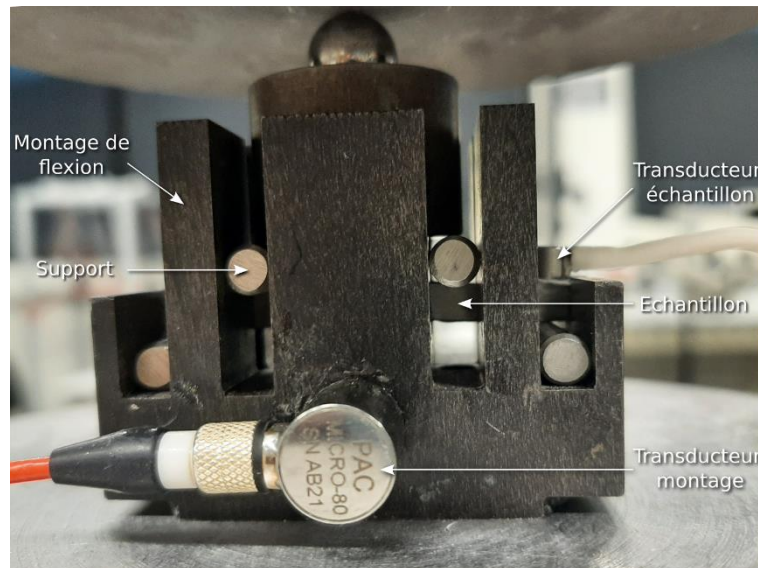


Figure 145 : Dispositif de flexion 4 points utilisé, et placement des transducteurs pour détecter l'émission acoustique

Tous ces paramètres ont donc permis de récolter des informations sur l'endommagement des phases MAX en flexion et les mécanismes de déformation mis en jeu pour dissiper de l'énergie. Afin de réaliser des essais mécaniques sur le matériau, des échantillons denses doivent être obtenus. En effet, comme montré au paragraphe **V.1.3.3**, la présence de porosité diminue la résistance mécanique de l'échantillon.

V.3. Frittage des phases MAX

Des massifs denses ont été synthétisés par frittage SPS. Compte tenu des dimensions des barrettes nécessaires pour mener les essais de flexion (45 x 3,5 x 3,5 mm), des disques de diamètres 50 mm et d'épaisseur 5 mm ont été frittés. Pour obtenir des échantillons de ces dimensions, en admettant qu'ils contiennent 100 wt.% de la phase MAX d'intérêt, les quantités de poudres initiales à fritter sont importantes, de l'ordre de 50 g pour Ti_2AlC et Zr_2AlC et de 100 g pour Hf_2AlC (Tableau 52).

Chapitre V : Frittage et caractérisation du comportement mécanique endommageable des phases MAX

Tableau 52 : Masses volumiques des phases Ti_2AlC , Zr_2AlC et Hf_2AlC et masses de poudre nécessaires pour obtenir des disques frittés de 50 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur

	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	Masse de poudre (g)
Ti_2AlC	4,11	40,350
Zr_2AlC	5,28	51,836
Hf_2AlC	9,85	96,702

De plus, comme présenté dans le **Chapitre III**, les phases Zr_2AlC et Hf_2AlC ont été obtenues avec une grande proportion de phases secondaires, ce qui rend difficile la caractérisation mécanique de ces phases. Elles n'ont donc, malheureusement, pas pu être caractérisées mécaniquement dans ces travaux.

Des paramètres menant à la synthèse de Ti_2AlC par frittage naturel et SPS avec moins de 5 wt.% de phases secondaires ont été déterminés. Les échantillons obtenus par ces méthodes sont de diamètre 10 mm et d'épaisseur 3 mm, ce qui correspond à environ 1 g de Ti_2AlC par essai. Afin de pouvoir traiter de plus grandes quantités de poudres, il a donc été convenu de travailler avec une poudre commerciale pour les essais mécaniques.

Peu de poudres de phases MAX, et notamment de Ti_2AlC , sont disponibles commercialement. Ceci est dû aux difficultés rencontrées, à l'échelle des laboratoires mais d'autant plus industriellement, lors de la synthèse de ces phases avec peu de phases secondaires. La poudre Maxthal 221 vendue par l'entreprise Kanthal Compagny a été utilisée dans ces travaux. Elle contient majoritairement Ti_2AlC (60,9 wt.%) avec la présence de Ti_3AlC_2 (35,7 wt.%) et TiC (3,4 wt.%). Ses grains présentent une taille médiane de 6,5 μm . Sa caractérisation est présentée en **II.4.1**.

La poudre commerciale a été frittée par SPS selon les paramètres déterminés dans les travaux de Kozak *et al.* [201]. Un palier de 5 min a été réalisé à 1150 °C, avec des rampes de température de 100 °C/min. Ces paramètres ont été gardés équivalents pour tous les essais réalisés (Tableau 53).



Tableau 53 : Paramètres de frittage de la poudre commerciale par SPS

	Température de consigne (°C)	Temps de palier (min)	Pression (MPa)	Présence du feutre
SPS_Co_1	1150	5	75	Non
SPS_Co_2				Oui
SPS_Co_3	1150	5	15	Oui
SPS_Co_4				Oui

Deux pressions différentes ont été appliquées pendant le cycle thermique : deux échantillons ont été obtenus avec 75 MPa (SPS_Co_1 et SPS_Co_2) et deux avec une pression plus faible de 15 MPa (SPS_Co_3 et SPS_Co_4). Lors du cycle thermique, pour réduire les pertes énergétiques de la matrice par radiation, il est possible de l'envelopper d'un feutre de graphite. Celui-ci réduit les gradients thermiques à l'intérieur de l'échantillon. L'échantillon SPS_Co_2 a été obtenu avec un feutre graphite autour de la matrice.

Afin de connaître l'influence des paramètres expérimentaux sur la composition des échantillons frittés obtenus, leur composition a été déterminée par traitement (affinement) Rietveld des diffractogrammes X (Tableau 54).

Tableau 54 : Composition (en wt.%) de la poudre commerciale et des échantillons frittés par SPS

	Ti ₂ AlC	Ti ₃ AlC ₂	TiC	Ti ₅ Al ₁₁
Maxthal 211	60,9	35,7	3,4	-
SPS_Co_1	17,2	67,7	-	15,1
SPS_Co_2	44,7	43,0	-	12,3
SPS_Co_3	37,4	53,4	2,8	6,4
SPS_Co_4	37,1	52,4	2,9	7,6

La poudre commerciale utilisée contient 60,9 wt.% de Ti₂AlC. Pour tous les échantillons frittés, la proportion de cette phase diminue au profit de la phase MAX Ti₃AlC₂. Pour les échantillons frittés sous 75 MPa (SPS_Co_1 et SPS_Co_2), la phase TiC, présente à hauteur de 3,4 % avant frittage disparaît et 12 à 15 % de Ti₅Al₁₁ se forment. Il est probable que TiC ait réagi avec Ti₂AlC dans le mélange pour former la phase Ti₃AlC₂. De plus, la décomposition en



Chapitre V : Frittage et caractérisation du comportement mécanique endommageable des phases MAX

température de cette phase MAX mène à la formation de phases intermétalliques Ti_xAl_y , dont Ti_5Al_{11} . Dans l'échantillon **SPS_Co_2**, obtenu avec un feutre autour de la matrice, une plus grande proportion de la stœchiométrie 211 est détectée. Le feutre permettant de plus faibles gradients thermiques, la température subie en centre de l'échantillon est plus proche de la température de consigne et est donc plus basse que celle vue en centre de l'échantillon **SPS_Co_1**. Ceci explique la dégradation de la phase Ti_2AlC moins importante dans le cas de l'utilisation d'un feutre.

Les deux échantillons obtenus sous une pression de 15 MPa (**SPS_Co_3** et **SPS_Co_4**), présentent une composition très proche. La phase TiC est toujours présente après frittage et sa proportion a faiblement varié. La phase Ti_5Al_{11} est présente à hauteur de 6-7 %, soit deux fois moins que les échantillons synthétisés sous 75 MPa.

La masse volumique apparente, le taux de porosité ouverte ainsi que le taux de densification des massifs obtenus ont été déterminés par poussée d'Archimède (Tableau 55). La masse volumique théorique est calculée par une loi des mélanges à partir des masses volumiques des phases présentes dans l'échantillon. Le taux de densification est le ratio entre la masse volumique apparente et la masse volumique théorique.

Afin de vérifier l'homogénéité du frittage, une barrette de chaque disque a été tronçonnée en 5 portions (de 10 mm environ) et la masse volumique de chaque morceau a été mesurée. Ainsi, il a été possible de connaître la variation de la masse volumique entre le centre et la partie externe du disque, dus aux gradients de température et de pression lors du frittage. Un écart type a été calculé à partir de ces 5 valeurs, permettant de comparer entre eux les échantillons.

Tableau 55 : Masse volumique apparente, taux de porosité ouverte et taux de densification des échantillons frittés par SPS

	Masse volumique théorique (g.cm ⁻³)	Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	Porosité ouverte (%)	Taux de densification moyen (%)	Écart type (%)
SPS_Co_1	4,185	4,054	0,0	96,9	0,90
SPS_Co_2	4,076	3,952	0,1	97,0	0,67
SPS_Co_3	4,151	3,923	0,4	94,5	5,63
SPS_Co_4	4,141	3,661	6,6	88,4	1,05



SPS_Co_1 et **SPS_Co_2**, obtenus sous une pression de 75 MPa, présentent un taux de densification d'environ 97 % et sont donc denses. L'écart type entre les valeurs de taux de densification mesurées reste faible et les échantillons sont considérés homogènes. Les échantillons obtenus sous une pression plus faible, de 15 MPa, ne présentent pas le même taux de densification. **SPS_Co_3** possède un taux, à presque 95 %, proche des échantillons obtenus sous 75 MPa. Néanmoins, le taux de densification de la portion externe est inférieur à environ 90%, expliquant l'écart type plus important dans ce cas. Cet échantillon n'est pas homogène sur tout le disque. **SPS_Co_4** a présenté un taux de densification plus faible, à environ 88 %, mais avec une meilleure homogénéité sur le volume du disque. Les deux échantillons ont été obtenus avec les mêmes paramètres de frittage mais bien que présentant une composition proche, n'ont pas densifié de la même façon. Ce résultat pourrait venir d'un défaut de précompaction de l'échantillon **SPS_Co_3**, expliquant sa moins bonne homogénéité et sa meilleure masse volumique globale, car il aurait ainsi subi de plus hautes températures. Il n'est néanmoins pas possible de prouver cette théorie.

Comme vu lors de l'étude bibliographique, la taille des grains peut influencer directement sur les propriétés mécaniques mesurées. La taille des grains a été mesurée à partir des clichés MEB, sur une trentaine de grains par échantillon. La valeur moyenne de la taille des grains ainsi que l'écart type de cette moyenne sont donnés en Tableau 56.

Tableau 56 : Moyenne des tailles des grains des échantillons frittés par SPS

	Taille moyenne des grains (μm)	Écart type (μm)
SPS_Co_1	7,4	1,15
SPS_Co_2	7,7	0,55
SPS_Co_3	7,0	1,20
SPS_Co_4	5,7	0,95

Les échantillons obtenus avec une pression de 75 MPa ont une taille de grain comparable, d'environ 7 μm , et un écart type relativement faible. Leur microstructure est considérée comme homogène. L'échantillon **SPS_Co_3**, présentant une inhomogénéité en taux de densification, présente une taille de grain équivalente, avec un écart type faible. **SPS_Co_4**, qui est moins dense présente des grains légèrement plus petits mais cette différence n'est pas jugée significative.



La caractérisation de ces échantillons frittés a permis de définir deux études distinctes. Les échantillons **SPS_Co_1** et **SPS_Co_2** présentent un taux de densification et une taille de grains comparables. Leur différence réside dans leur composition : **SPS_Co_1** présente moins de Ti_2AlC (17,2 wt.%) et plus de Ti_3AlC_2 (67,7 wt.%) par rapport à **SPS_Co_2** (respectivement 44,7 % et 43,0 %) et ils possèdent une quantité comparable de phase intermétallique en tant que phase secondaire. Ces deux échantillons permettent donc d'étudier l'influence de la proportion des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 sur les propriétés mécaniques.

Les échantillons **SPS_Co_3** et **SPS_Co_4** présentent une composition et une taille de grains proches. Leur différence réside dans la densité relative des massifs. L'impact de la porosité sur les caractéristiques mécaniques sera donc analysé.

V.4. Influence de la composition et de la microstructure sur le comportement mécanique endommageable des phases MAX

V.4.1. Influence de la proportion des phases MAX

Afin de caractériser l'influence de la proportion des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 sur le comportement mécanique dissipatif du matériau, les essais de flexion 4 points instrumentés EA ont été conduits sur les échantillons **SPS_Co_1** et **SPS_Co_2**. Dans **SPS_Co_1**, Ti_3AlC_2 est présent majoritairement dans l'échantillon (67,7 wt.%), en proportion bien plus importante que Ti_2AlC (17,2 wt.%). Dans **SPS_Co_2**, les proportions des deux phases MAX sont équivalentes à environ 45 wt.%. La même phase secondaire, Ti_5Al_{11} , est présente à hauteur de 15 wt.%. Ces échantillons présentent une microstructure, *i.e.* une masse volumique et une taille de grains, comparable (Tableau 57).

Tableau 57 : Caractéristiques en composition et en microstructure des échantillons **SPS_Co_1** et **SPS_Co_2**

Échantillon	Conditions de frittage	Composition	Taux de densification (%)	Taille des grains (μm)
SPS_Co_1	1150 °C – 5 min	17,2 % de Ti_2AlC	96,9	7,4
	75 MPa	67,7 % de Ti_3AlC_2		
	Pas de feutre extérieur	15,1 % de Ti_5Al_{11}		
SPS_Co_2	1150 °C – 5 min	44,7 % de Ti_2AlC	97,0	7,7
	75 MPa	43,0 % de Ti_3AlC_2		
	Avec feutre extérieur	12,3 % de Ti_5Al_{11}		



Ces échantillons ont préalablement été caractérisés par échographie ultrasonore afin de déterminer leurs propriétés élastiques (Tableau 58).

Tableau 58 : Propriétés élastiques de **SPS_Co_1** et **SPS_Co_2** obtenues par mesures ultrasonores

	E (GPa)	G (GPa)	ν
SPS_Co_1	279 ± 14	119 ± 6	0,17
SPS_Co_2	270 ± 14	114 ± 6	0,18

Les modules d'Young des deux échantillons se situent à environ 280 GPa. Cette valeur est cohérente avec les résultats présentés dans la bibliographie [201,303]. De plus, avec l'aide d'une simple loi des mélanges et des modules d'Young des phases en présence, présentés dans le Tableau 59, il est possible d'évaluer le module d'Young théorique de ces phases (**Équation V-7**). Le module d'Young de la phase Ti_5Al_{11} , métastable thermodynamiquement, n'est pas disponible dans la littérature, mais il a été approximé à 200 GPa à partir des modules des phases $TiAl_2$ et $TiAl_3$, proches en composition (respectivement 195 GPa et 205 GPa) [304].

$$E_{\text{théorique}} = T \times \sum_i E_i \times \text{wt}\%_i \quad \text{Équation V-7}$$

Avec T le taux de densification, E_i le module d'Young de la phase i (en GPa) et $\text{wt}\%_i$ sa fraction massique.

Tableau 59 : Modules d'Young des phases présentes après frittage de la poudre commerciale [304–308]

	Ti_2AlC (GPa)	Ti_3AlC_2 (GPa)	Ti_5Al_{11} (GPa)
Modules d'Young	277	297	200

Par ces calculs, le module d'Young de **SPS_Co_1** est de 270 GPa et celui de **SPS_Co_2** vaut 268 GPa. Ce dernier est sensiblement plus faible, car l'échantillon contient en plus grande quantité la phase Ti_2AlC qui présente un module d'Young inférieur à celui de la phase Ti_3AlC_2 .

Les échantillons ont été testés en flexion 4 points par des essais continus jusqu'à rupture (ou appelés essais « one-shot »). Dans ces essais, la contrainte et la déformation subies par le matériau ainsi que la réponse en EA sont enregistrées. La réponse mécanique de **SPS_Co_1**



présente globalement un comportement élastique linéaire avec l'apparition d'une non-linéarité au cours de l'essai. La contrainte maximale atteinte est de 530 MPa avec une déformation maximale de 0,20 % (Figure 146).

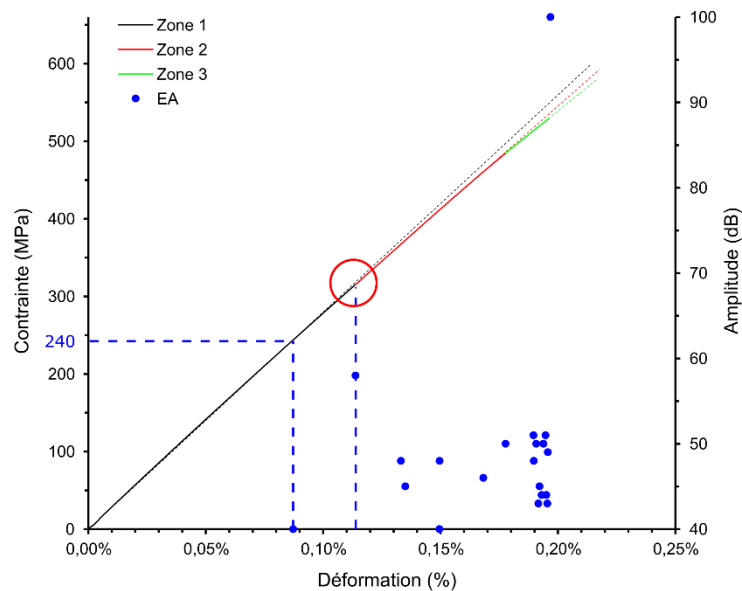


Figure 146 : Évolution de la courbe contrainte-déformation en F4P avec EA pour l'échantillon **SPS_Co_1** (essai « one shot »)

Ces valeurs sont sensiblement inférieures à celles obtenues par Kozak *et al.* [201] qui ont observé une résistance en flexion de 650 MPa et une déformation maximale de 0,27 %. L'échantillon caractérisé présentait une taille de grains de l'ordre de 10 μm , ce qui est comparable avec notre étude. Cependant il est important de noter que leur échantillon contenait environ 42 % de Ti_2AlC et 58 % de Ti_3AlC_2 , sans phases secondaires. Les propriétés supérieures en contrainte et en déformation pourraient s'expliquer par l'absence de phases secondaires. En effet, la présence de phases MAX en plus grande quantité (sans phase secondaire rigide) permet au matériau de développer un caractère plastique plus significatif, expliquant ainsi la déformation maximale de l'échantillon plus marquée.

De plus, selon les informations données dans leurs travaux, il a été possible de calculer un taux de densification de 99,2 %, contre 96,9 % dans notre cas. Comme montré dans la littérature par Poon *et al.* [282], une densité du matériau plus faible, par la présence de porosité, a engendré une chute de la contrainte à rupture à 440 MPa, contre 890 MPa pour un échantillon de Ti_2AlC dense. Le plus faible taux de densification de notre échantillon peut donc également expliquer sa résistance plus faible.

Comme énoncé précédemment, une non-linéarité, ou plus exactement, une perte de rigidité par rapport à la rigidité initiale, est observée. La courbe de contrainte-déformation montre que la pente diminue au cours de l'essai. La courbe a ainsi été séparée en trois zones, et le module apparent du matériau a été calculé sur chaque portion. Le module initial est de 280 GPa, ce qui est cohérent avec la valeur obtenue par mesure ultrasonore. Il diminue ensuite à 266 GPa, avec une chute de 5 %, puis à 244 GPa, ce qui correspond à une seconde chute d'environ 10 %. La rigidité du matériau a ainsi diminué de 13 % au cours de l'essai. Celle-ci est très probablement liée à un endommagement interne du matériau qu'il faut maintenant caractériser et identifier.

Le suivi de l'EA de notre échantillon au cours de l'essai nous renseigne sur la chronologie de l'occurrence de cet endommagement. Le premier signal est détecté autour de 0,09 % de déformation, puis un deuxième signal, de plus grande amplitude, est détecté au-dessus de 0,12 %. Celui-ci est simultané avec la première chute de rigidité du matériau. La répétition des signaux s'accélère ensuite, révélant un endommagement se développant de plus en plus rapidement dans le matériau jusqu'à sa rupture. L'observation de la chronologie des salves enregistrées pour l'échantillon **SPS_Co_1** illustre justement ce phénomène avec les deux tiers des signaux qui sont détectés en fin d'essai, pour une valeur de contrainte supérieure à 500 MPa.

L'échantillon **SPS_Co_2** présente quant à lui une résistance à la flexion de 452 MPa avec une déformation maximale de 0,17 % (Figure 147).

La courbe de contrainte-déformation montre, ici aussi, une perte de rigidité au cours de l'essai. Le module apparent initial est de 280 GPa, ce qui est de nouveau cohérent avec la valeur obtenue par mesure ultrasonore (270 GPa). Il diminue à 249 GPa (chute de 11 %) vers 0,09 % de déformation puis à 237 Pa (chute de 5 %) pour une déformation supérieure à 0,14 %. Le matériau présente donc une chute totale de sa rigidité de 15 %. Cet échantillon possède un caractère non-linéaire plus marqué, lié probablement à un endommagement plus important du matériau. L'étude de l'EA montre que cet échantillon commence à s'endommager très tôt, avec les premières salves détectées dès 0,02 % de déformation. L'activité acoustique est dans ce cas répartie plus uniformément au cours de l'essai, mais la première chute de module semble simultanée avec un grand nombre de salves pour une déformation proche de 0,10 %.



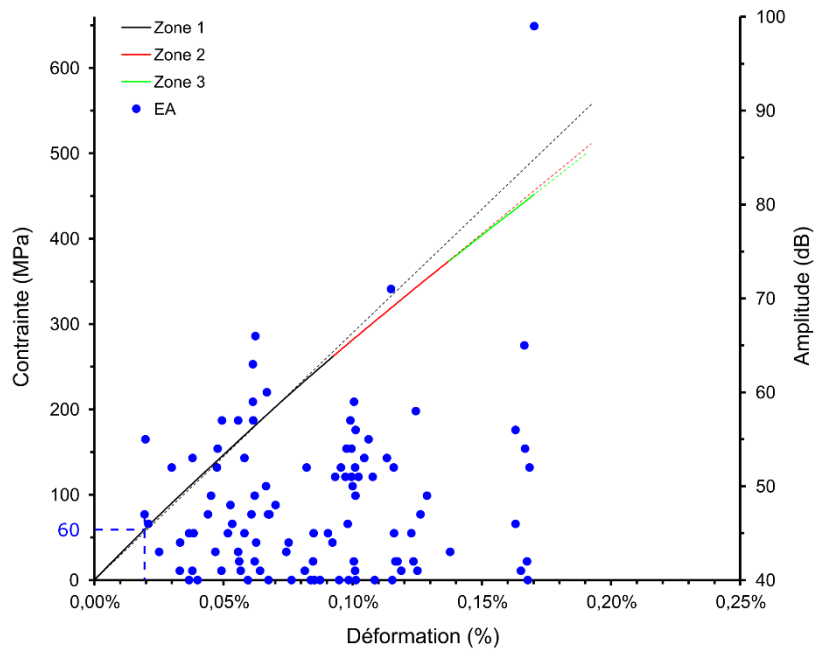


Figure 147 : Évolution de la courbe contrainte-déformation en F4P avec EA pour l'échantillon **SPS_Co_2** (essai one shot)

Les caractéristiques principales tirées de ces courbes de contrainte-déformation et de l'EA ont été comparées afin d'étudier l'influence de la proportion des deux phases MAX sur les propriétés mécaniques (Tableau 60).

Tableau 60 : Comparaison du comportement mécanique de **SPS_Co_1** et de **SPS_Co_2**

	Résistance à rupture (MPa)	Déformation maximale (%)	Chute de module globale (%)	Module d'Young (GPa) et chute de module associée	Nombre de salves	Niveau de contrainte associé à la 1ère salve (MPa)
SPS_Co_1	530 ± 27	0,20 ± 0,01	13	280	2	240
				266 (-5 %)	6	
				244 (-10 %)	12	
SPS_Co_2	452 ± 23	0,17 ± 0,01	15	280	57	60
				249 (-11 %)	37	
				237 (-5 %)	10	

Comme exprimé précédemment, les modules d'Young initiaux sont très proches. En effet, la distinction de composition, sur la proportion de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 , n'entraîne pas une



variation importante sur celui-ci, car ces phases possèdent des modules élastiques proches. L'échantillon **SPS_Co_1** a montré une résistance à la flexion et une déformation maximale supérieure à celles présentées par **SPS_Co_2**. Cependant ce dernier présente une chute de module plus importante lors de l'essai, démontrant ainsi une tendance plus marquée à développer un endommagement plus significatif (1^{ère} chute de module de 11 %) et de manière plus précoce. En effet, environ 57 salves ont été détectées dans la première zone contre 2 pour l'échantillon **SPS_Co_1**. Il semblerait donc que l'échantillon **SPS_Co_2** (moins riche en phase MAX la plus rigide (Ti_3AlC_2), Tableau 59) bénéficie d'une meilleure capacité d'adaptation à la sollicitation appliquée par dissipation d'énergie sous forme d'endommagement (fissuration). Une tentative d'explication peut être amenée à ce point. Dans l'échantillon **SPS_Co_2**, la phase MAX la plus rigide Ti_3AlC_2 est en proportion comparable avec celle ayant une rigidité plus faible Ti_2AlC . Les désaccords de rigidité engendrés entraînent très probablement un état de contraintes internes relativement élevé dans la quasi-totalité de l'échantillon et favorise l'occurrence prématurée de l'endommagement pour des niveaux assez faibles de sollicitation. Cependant, lorsque la proportion relative de phase MAX la plus rigide est beaucoup plus importante (+55% de Ti_3AlC_2 dans **SPS_Co_1** par rapport à **SPS_Co_2**), le matériau, globalement plus rigide, a la capacité de stocker l'énergie sous forme élastique et ne la restitue que tardivement par la ruine complète de l'échantillon en fin d'essai.

Afin de mieux corréliser les pertes de rigidité mises en évidence lors des essais avec la chronologie de l'initiation et la propagation de l'endommagement, les échantillons ont été observés par microscopie électronique après rupture (Figure 148).

Peu d'endommagement est distingué sur l'échantillon **SPS_Co_1**. Cependant, la présence de nombreuses fissures est observée sur l'échantillon **SPS_Co_2**. Une fissure typique visible sur la micrographie de ce dernier (Figure 148 B) révèle une propagation majoritairement entre les grains de phase intermétallique Ti_5Al_{11} , phase la moins rigide (Tableau 59), et les grains de phases MAX. Ceci semble confirmer nos hypothèses précédentes où le positionnement de Ti_5Al_{11} à l'interface des grains de phase MAX facilite très probablement la propagation de la fissuration qui tracera son chemin dans les zones de plus faible résistance du matériau.



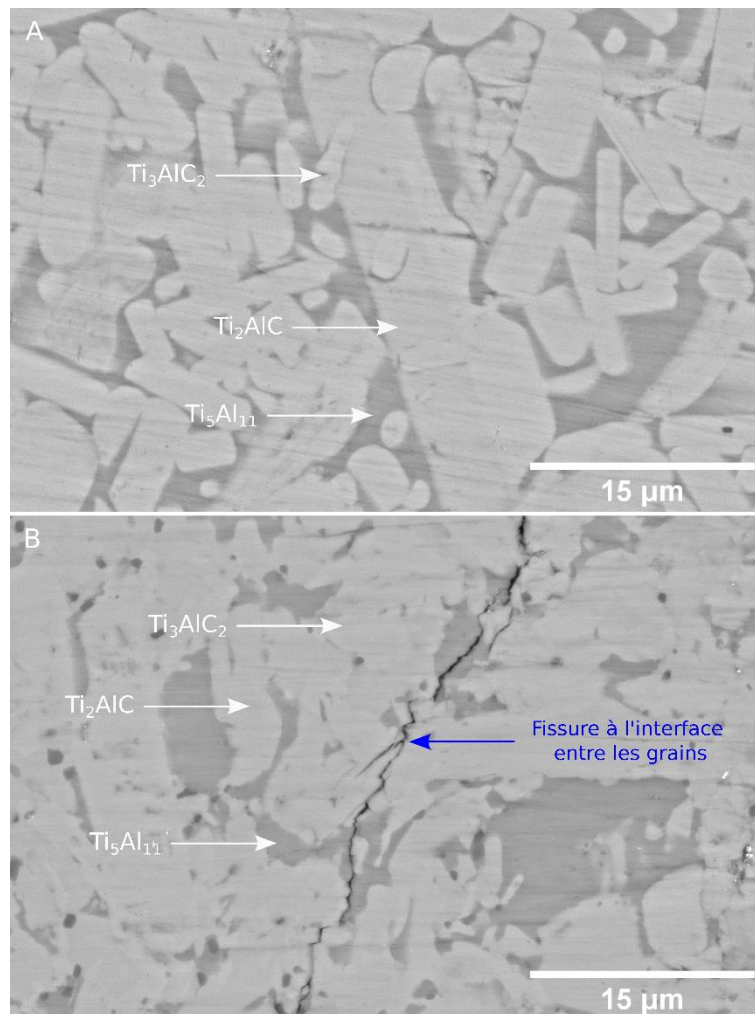


Figure 148 : Micrographie des échantillons A. **SPS_Co_1** et B. **SPS_Co_2 post-mortem**

Les deux échantillons testés dans cette partie sont donc différents par leur proportion en phase Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 . L'échantillon **SPS_Co_2** présente un rapport plus équilibré en Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 (environ 45 wt.% de chaque phase), avec donc plus d'interfaces entre les phases. Celles-ci facilitent l'apparition et la propagation de fissures, induisant de fait, une plus grande émissivité (cumul de salves EA plus grand) pour cet échantillon.

L'échantillon **SPS_Co_1** a également été testé sous configuration cyclique. L'application de cycles charge-décharge successifs incrémentés (tous les 80 MPa jusqu'à rupture) sur l'échantillon permet d'étudier plus en détail la chronologie de l'endommagement du matériau (Figure 149 A). L'activité acoustique enregistrée dans cet essai de cyclage confirme le comportement singulier de cet échantillon, qui est celui possédant une plus grande proportion de phase plus rigide. En effet, peu de signaux sont détectés lors des premiers cycles alors que le plus grand nombre de salves (75%) survient lors du cycle ultime avant rupture (Figure 149 B).

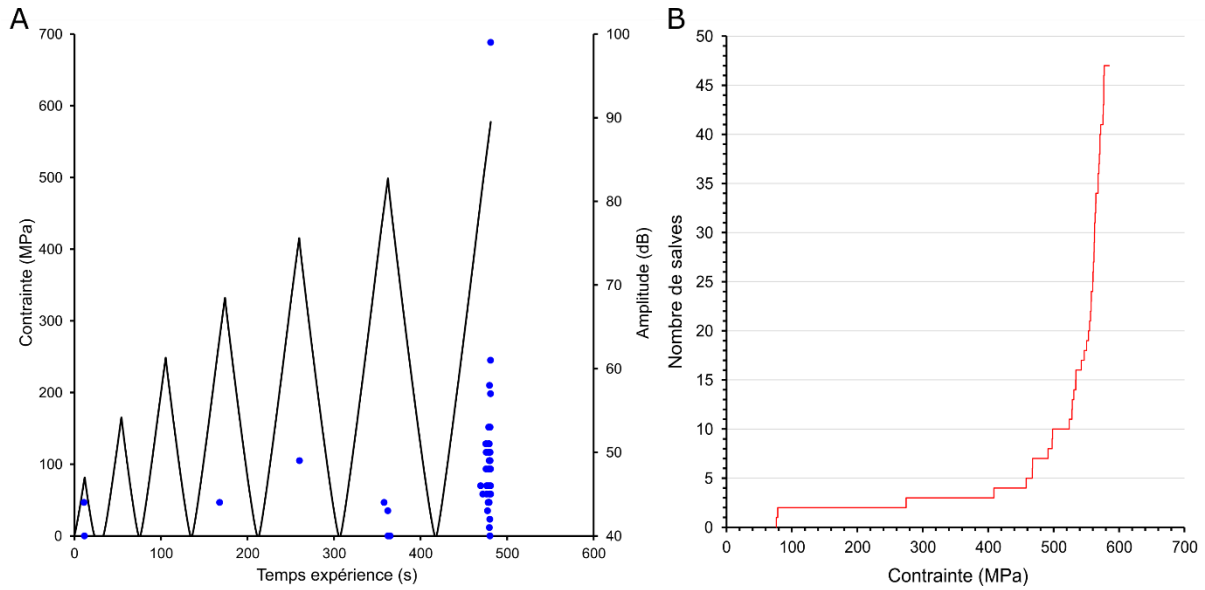


Figure 149 : A. Contrainte appliquée et B. émission acoustique lors d'un essai en cyclage de **SPS_Co_1**

Les signaux intervenant dans les premiers cycles de charge-décharge sont caractéristiques d'un phénomène d'initiation de la fissuration, avec une amplitude et une durée limitées (Figure 150 A). Ceci fait, le matériau emmagasine l'énergie mécanique sous forme quasi élastique pendant les cycles suivants puis la dissipe de manière soudaine à la fin du dernier cycle avec une augmentation conjuguée du taux de comptage (nombre de salves par seconde) et de l'amplitude des signaux (Figure 150 B). Ce type d'évolution caractérise de manière assez claire la création et la propagation tardive de défauts critiques dans l'échantillon menant consécutivement à sa ruine.

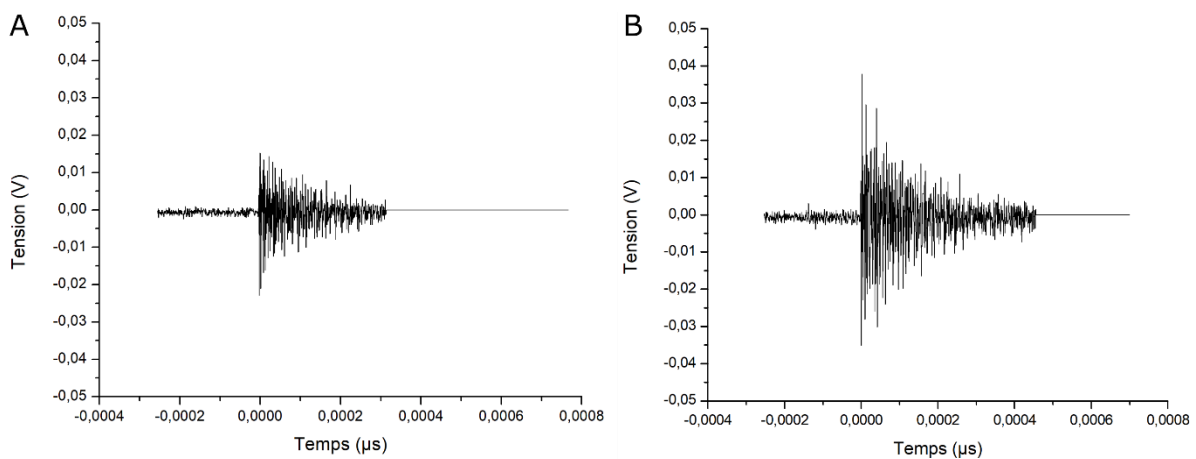


Figure 150 : Signaux enregistrés au cours de l'essai F4P : A. détectés en début de cycle, court de faible amplitude et B. détectés en fin de cycle, de plus grandes amplitude et durée



Une remarque supplémentaire permet de consolider notre interprétation concernant le comportement de notre matériau. En effet, il faut noter que les salves ont été détectées en très grande majorité lors de la charge. De plus, beaucoup de signaux apparaissent au voisinage des maxima locaux de contrainte. Autrement dit, l'activité acoustique n'est présente que quand la contrainte devient supérieure à la contrainte précédemment appliquée sur l'échantillon. Cet effet, bien connu notamment en métallurgie sous le nom d'effet **Kaiser**, met en évidence la « mémoire » du matériau concernant une valeur limite de contrainte au-delà de laquelle ce phénomène de création de défauts ou de propagation des défauts préexistants, intervient [309].

La courbe de contrainte-déformation montre une contrainte à la flexion d'environ 600 MPa et une déformation maximale de 0,22 % (Figure 151).

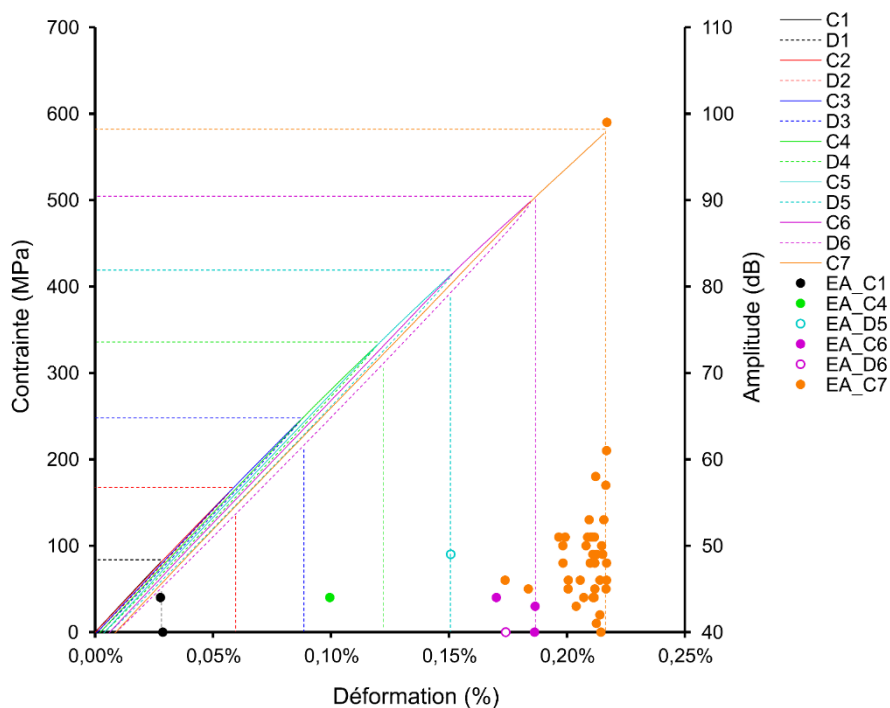


Figure 151 : Évolution de la courbe contrainte-déformation en F4P avec EA pour l'échantillon **SPS_Co_1** (essai cyclique)

Ces valeurs sont comparables à celles observées pour les essais non-cycliques (« one shot »). L'hystérèse caractéristique des phases MAX [279,281] est ici observée. Après le 1^{er} cycle, une déformation résiduelle est observée, de l'ordre de 0,002 %. Cette déformation permanente augmente progressivement pour atteindre 0,008 % au début du dernier cycle.

Afin de mieux corrélérer l'évolution de la rigidité du matériau au cours des différents cycles de chargement, les modules apparents définis précédemment (Figure 141) ont été calculés et présentés en fonction de la déformation maximale pour chaque cycle (Figure 152).

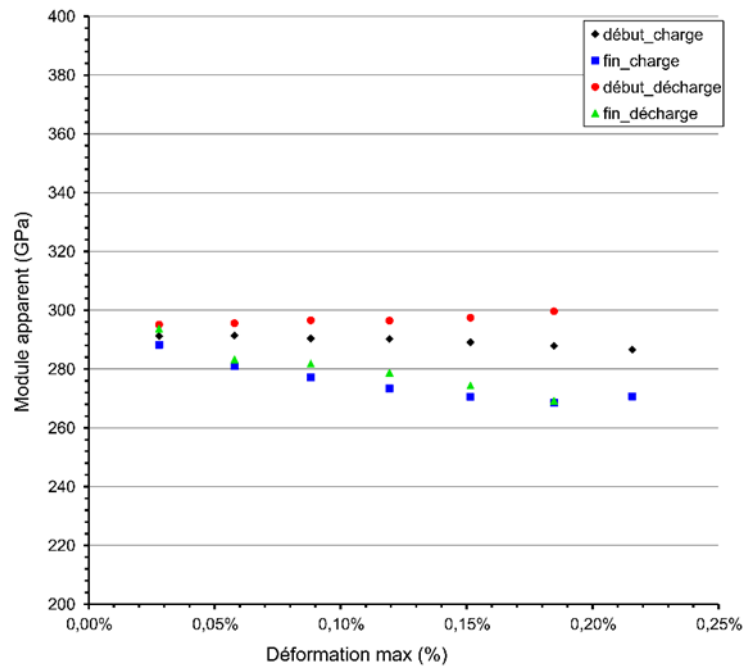


Figure 152 : Évolution des modules apparents lors du cyclage de l'échantillon SPS_Co_1

Les modules de début de charge et de décharge décrivent la contribution linéaire de la déformation et les modules de fin de charge et de décharge correspondent à la contribution non-linéaire. Le premier module de début de charge correspond au module d'Young de l'échantillon testé, soit autour de 290 GPa, ce qui est cohérent avec la mesure des propriétés élastiques par échographie ultrasonore. L'évolution de ces modules apparents en fonction de la déformation maximale est intéressante à plusieurs titres.

Tout d'abord, ces modules, quasi similaires à l'issue du premier cycle, ont globalement tendance à diminuer. Cet effet est plus marqué pour les modules associés au caractère non-linéaire du comportement mécanique (E_{EL} et E_{EU}) alors que les modules traduisant le comportement linéaire (E_{SL} et E_{SU}) restent pratiquement constants jusqu'au quatrième cycle avant de chuter significativement lors des trois derniers cycles. Ceci semble être corrélé avec nos interprétations précédentes qui montrent en effet, d'une part la quasi-absence d'activité acoustique lors de ces premiers cycles, et d'autre part, la multiplication des signaux lors des trois derniers cycles. Cette interprétation est consolidée par l'augmentation systématique de l'écart entre ces deux familles de modules apparents au cours des cycles mettant en évidence la



Chapitre V : Frittage et caractérisation du comportement mécanique endommageable des phases MAX

capacité de ce matériau s'adapter à la sollicitation (flexibilité par augmentation de la déformation résiduelle) lors des premiers cycles en limitant son endommagement et à dissiper tardivement (lors des derniers cycles) l'énergie en s'endommageant massivement.

Pour conclure, l'influence de la proportion de phase MAX sur le comportement mécanique des échantillons **SPS_Co_1** et **SPS_Co_2** a été étudiée et mise en évidence par des essais destructifs instrumentés (EA). Ces échantillons contiennent les deux phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 , ainsi qu'une phase secondaire intermétallique Ti_5Al_{11} . **SPS_Co_1** contient majoritairement la phase Ti_3AlC_2 alors que **SPS_Co_2** contient les deux phases MAX dans des proportions comparables. La microstructure et le taux de densification de ces échantillons sont équivalents.

SPS_Co_1 a présenté une résistance à la flexion de 530 MPa et une déformation maximale de 0,20 %. Ces valeurs sont plus importantes que celles observées pour **SPS_Co_2** (respectivement 450 MPa et 0,17 %). L'endommagement du matériau a pu être mis en évidence par la chute du module apparent au cours de l'essai ainsi que par la détection de signaux acoustiques, liés à la présence de défauts dans l'échantillon. L'activité acoustique de **SPS_Co_2** est significativement plus importante que celle de **SPS_Co_1** et il a été observé par MEB que l'endommagement (fissuration), se trouvait localisé dans la phase intermétallique Ti_5Al_{11} à l'interface entre les grains de phase MAX. Cet échantillon possédant plus d'interfaces du fait de sa composition, cela a entraîné une émission acoustique plus importante.

L'échantillon **SPS_Co_1** a été également analysé par essais cycliques (alternance de charges/décharges) avec une contrainte maximale de plus en plus importante. Ces essais ont permis de mettre en évidence la réponse hystérétique caractéristique des phases MAX sur la courbe de contrainte-déformation. Une déformation permanente a été observée dès le premier cycle. L'activité acoustique a été majoritairement détectée lors de la charge et pour une contrainte supérieure à la contrainte maximale appliquée dans le cycle précédent (**effet Kaiser**). De plus, les salves sont de plus en plus nombreuses, montrant l'accélération de l'endommagement au cours de l'essai. Les modules apparents du matériau chutent à chaque cycle, mettant en évidence la contribution non-linéaire du comportement mécanique des phases MAX et leur capacité à dissiper de l'énergie.

Il est donc clairement établi que la composition en phase MAX joue un rôle important sur le comportement endommageable de ces matériaux complexes. Un deuxième paramètre à considérer et pouvant exercer une influence majeure est la porosité.



V.4.2. Impact de la porosité

Deux échantillons, appelés **SPS_Co_3** et **SPS_Co_4** ont été sélectionnés pour étudier l'influence de la porosité sur le comportement mécanique des échantillons de phases MAX (Tableau 61).

Tableau 61 : Caractéristiques en composition et en microstructure des échantillons **SPS_Co_3** et **SPS_Co_4**

Échantillon	Conditions de frittage	Composition	Taux de densification (%)	Taille des grains (μm)
SPS_Co_3	1150 °C – 5 min 15 MPa	37,4 % de Ti_2AlC	94,5	7,0
		53,4 % de Ti_3AlC_2 2,8 % de TiC 6,4 % de $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$		
SPS_Co_4	1150 °C – 5 min 15 MPa	37,1 % de Ti_2AlC	88,4	5,7
		52,4 % de Ti_3AlC_2 2,9 % de TiC 7,6 % de $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$		

Ces échantillons contiennent les deux phases MAX Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 , ainsi que la phase carbure TiC et la phase intermétallique $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$. La proportion de ces phases est similaire dans les deux échantillons, même si, comme vu plus tard, des petits écarts peuvent peut-être expliquer des différences significatives du comportement endommageable. La taille des grains est également comparable. Seul le taux de densification est différent : celui de **SPS_Co_3** vaut 94,5 % alors que **SPS_Co_4** est moins dense, à 88,4 %.

Les propriétés d'élasticité de ces échantillons ont été déterminées par échographie ultrasonore (Tableau 62). Les valeurs du module d'Young ont été comparées comme précédemment avec une valeur théorique obtenue par une loi des mélanges à partir de la composition de l'échantillon et des modules des phases présentes (présentés en Tableau 63).

Tableau 62 : Propriétés élastiques de **SPS_Co_3** et **SPS_Co_4** obtenues par échographie ultrasonore

	E (GPa)	G (GPa)	ν
SPS_Co_3	268 ± 13	113 ± 6	0,18
SPS_Co_4	216 ± 11	93 ± 5	0,16



Tableau 63 : Modules d'Young des phases présentes après frittage de la poudre commerciale [304–308]

	Ti ₂ AlC (GPa)	Ti ₃ AlC ₂ (GPa)	TiC (GPa)	Ti ₅ Al ₁₁ (GPa)
Modules d'Young	277	297	440	200

Le module d'Young de **SPS_Co_3** est de 268 GPa, ce qui est cohérent avec la composition et le taux de densification (271 GPa par la loi des mélanges, **Équation II-6**). Nous pourrions légitimement penser que, compte tenu de la plus grande quantité en phase MAX rigide (Ti₃AlC₂) et la présence de TiC encore plus rigide, la rigidité globale de l'échantillon **SPS_Co_3** serait très supérieure à celle des échantillons **SPS_Co_1** et **SPS_Co_2**. Ceci n'est pas le cas et s'explique par leur taux de densification d'environ 97 % sensiblement plus important (+3 %) chez ces derniers. Le module de Coulomb vaut 113 GPa. Les propriétés d'élasticité déterminées pour l'échantillons **SPS_Co_4** sont significativement inférieures (différence d'environ 20 %) avec un module d'Young E = 216 GPa (pour une valeur théorique de 252 GPa) et un module de cisaillement de 93 GPa. Cette observation est très probablement liée à la différence de densification, plus faible de cet échantillon. Les coefficients de Poisson respectifs présentent une petite différence mais sont cohérentes avec les valeurs obtenues précédemment. Afin d'appréhender leur comportement mécanique sous contrainte, ces échantillons ont été testés en flexion 4-points lors d'essais continus (Figure 153).

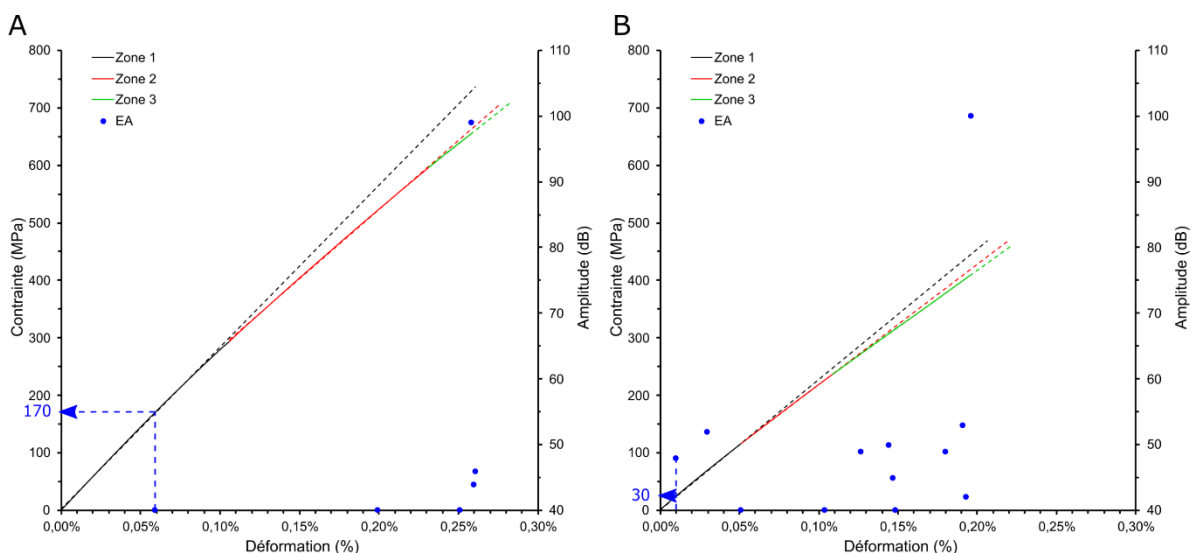


Figure 153 : Évolution de la courbe contrainte-déformation en F4P avec EA lors d'un essai continu pour A. **SPS_Co_3** et B. **SPS_Co_4**



Procédons d'abord à une analyse séparée des deux échantillons. **SPS_Co_3** présente une contrainte maximale à la flexion de 655 MPa associée à une déformation maximale de 0,26 % (Figure 153 A). Le module apparent initial de l'échantillon est de 281 GPa, ce qui est cohérent avec la valeur obtenue par mesure ultrasonore et par la loi des mélanges. Il diminue à 240 GPa, (-15 %), à partir de 0,10 % de déformation sans qu'aucune activité acoustique ne soit enregistrée. Pour une contrainte plus importante (environ 600 MPa), et une déformation de 0,23 %, le module d'Young chute de nouveau à 219 GPa (9 % de perte, soit 22 % de chute totale). Cette perte globale de rigidité semble être le signe d'un endommagement du matériau, mais curieusement, il est peu détecté par la technique d'émission acoustique, et de plus, très tardivement. Une seule salve est détectée à 0,06 % de déformation puis la majorité de l'activité est enregistrée peu avant la rupture de l'échantillon.

Pour l'échantillon **SPS_Co_4** les données sont sensiblement différentes. En effet, cet échantillon présente des propriétés mécaniques, que cela soit en rigidité ou en résistance, beaucoup plus faibles avec une contrainte à la rupture de 409 MPa pour une déformation maximale de 0,19 % (Figure 153 B). Le module en début d'essai est de 226 GPa. Cette valeur est donc supérieure au module d'Young obtenu par mesures ultrasonores de 216 GPa mais reste du même ordre de grandeur. Elle est cependant bien inférieure aux valeurs rencontrées dans les échantillons précédents, du fait ici d'un taux de densification plus faible, diminuant de fait la rigidité globale du matériau. Comme vu précédemment, les phases MAX présentent un caractère non-linéaire à la sollicitation, compte tenu de l'adaptabilité de leur microstructure (KB et IKB), et leur module d'Young diminue lors de l'endommagement. Ici, celui-ci diminue à 209 GPa dès 0,05 % de déformation (3 % de perte) puis à 198 GPa à partir de 0,11 % de déformation (5 % de chute). Le module d'Young chute de 12 % au cours de l'essai. L'activité acoustique est initiée tôt, dès 0,01 % de déformation et évolue relativement uniformément en fonction de la contrainte.

Les valeurs respectives extraites des essais ont été comparées afin d'étudier l'influence de la porosité sur le comportement mécanique des échantillons **SPS_Co_3** et **SPS_Co_4** (Tableau 64)



Tableau 64 : Comparaison du comportement mécanique de **SPS_Co_3** et de **SPS_Co_4**

	Résistance à rupture (MPa)	Déformation maximale (%)	Chute de module globale (%)	Module d'Young (GPa) et chute de module associée	Nombre de salves	Niveau de contrainte associé à la 1ère salve (MPa)
SPS_Co_3	655 ± 33	0,26 ± 0,01	22	281	1	170
				240 (-15 %)	1	
				219 (-9 %)	4	
SPS_Co_4	409 ± 20	0,19 ± 0,01	12	226	3	30
				209 (-3 %)	1	
				198 (-5 %)	8	

Plusieurs remarques peuvent être faites : l'échantillon le plus dense, **SPS_Co_3**, présente des propriétés mécaniques supérieures (σ_f , ε_{max} , E) comparé à l'échantillon **SPS_Co_4**. Cependant, c'est celui qui possède la chute de rigidité globale la plus élevée (-22 %) comparée à **SPS_Co_4** (-12 %). De manière surprenante, l'EA enregistrée pour l'échantillon **SPS_Co_3** est quasi absente sauf en fin d'essai (6 salves au total) (Figure 153 A). C'est une situation totalement opposée à ce que nous observons pour l'échantillon **SPS_Co_4**. Cet échantillon subit une chute de rigidité moins importante (-12% vs. -22%) et paradoxalement présente une activité acoustique, non seulement plus intense (toutes proportions gardées : 12 salves vs. 6) mais également répartie de manière cohérente avec les épisodes relatant les chutes de modules (Figure 153 B). Il semble établi qu'un plus haut taux de densification (**SPS_Co_3**) autorise une déformation max plus élevée. La chute de rigidité importante montre la capacité de ce matériau à dissiper l'énergie mécanique emmagasinée par des mécanismes qui ne semblent pas (ou peu) émissifs (acoustiquement parlant). Nous pourrions imaginer un mauvais fonctionnement du capteur EA lors de l'essai, mais l'hypothèse nous semble peu probable compte tenu de l'activité enregistrée assez faible pour les deux échantillons. L'explication est probablement à chercher ici dans les mécanismes intervenant à l'échelle microstructurale et associés à la différence de densification entre les deux matériaux. Afin de comprendre ces mécanismes mis en jeu lors des essais, les échantillons ont été observés par MEB après rupture (Figure 154).



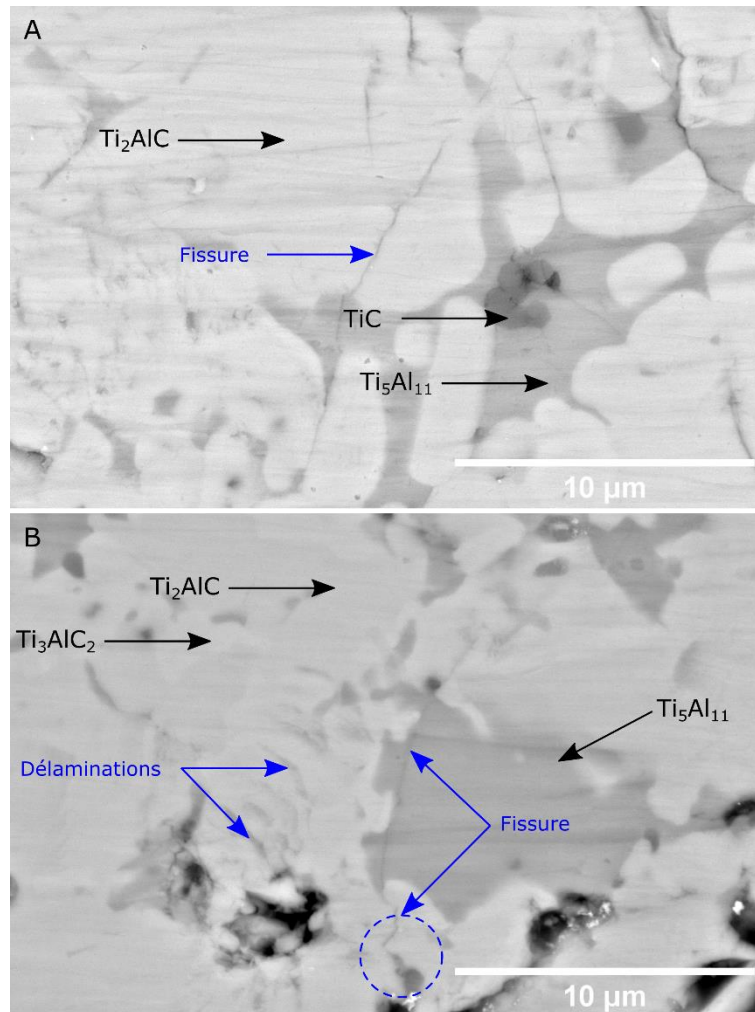


Figure 154 : Micrographie de A. **SPS_Co_3** et B. **SPS_Co_4** après rupture de l'échantillon en flexion

La présence de fissures intra et intergranulaires dans les deux échantillons peut être remarquée. Cependant, les porosités, plus nombreuses dans **SPS_Co_4** semblent être le lieu privilégié de l'initiation des fissures (Figure 154 B). Pour cet échantillon, il est donc logique de les voir apparaître, en EA, plus précocement, soit pour un niveau de contrainte plus faible (30 MPa) (Tableau 64). Elles se propagent ensuite majoritairement dans la phase intermétallique Ti_5Al_{11} (Figure 154 B) mais traversent parfois quelques grains de phase MAX (Figure 154 A). Compte tenu de ces observations et des remarques faites préalablement autour de la rigidité globale des matériaux, nous pouvons proposer le scénario suivant afin de mieux comprendre la chronologie des phénomènes.

Imaginons que les deux essais se déroulent en même temps. L'échantillon **SPS_Co_4** est le plus poreux (respectivement le moins rigide) et va développer rapidement un premier endommagement, à partir d'une porosité, pour un niveau de contrainte assez faible (30 MPa)

(Figure 153 B et Tableau 64). Pour l'échantillon **SPS_Co_3** (moins poreux), ce premier endommagement, probablement initié d'une porosité également, est constaté par EA plus tardivement pour une contrainte très supérieure (170 MPa) (Figure 153 A et Tableau 64). Ceci est cohérent puisque cet échantillon présente une rigidité supérieure.

Les points suivants, avec la comparaison en composition de phase intermétallique des deux échantillons, vont maintenant venir affiner ce scénario. En comparant ces proportions, nous notons que la quantité de Ti_5Al_{11} dans **SPS_Co_4** est 18% plus importante que dans **SPS_Co_3**. Ceci pourrait expliquer la plus grande facilité des fissures à se propager dans l'échantillon **SPS_Co_4** et par conséquent le rendre plus émissif (augmentation globale de 100 % des salves durant l'essai). Ceci semble confirmé par les observations microscopiques (Figure 154 B) où l'on voit la propagation de la fissure, issue d'une porosité, intervenir consécutivement dans la phase intermétallique. Il est indéniable que des mécanismes identiques interviennent dans l'échantillon le plus rigide **SPS_Co_3**. Cependant, il est possible d'imaginer que non seulement le plus faible taux de porosité (initiation de la fissuration) mais aussi la quantité inférieure de Ti_5Al_{11} dans ce matériau (propagation de la fissuration) limitent l'évolution de la fissuration en la bloquant dans un premier temps, sur les grains de phases MAX, puis, dans un second temps, grâce à des contraintes plus élevées, permettant la propagation intra granulaire de l'endommagement (Figure 153 A). La seule inconnue reste la corrélation (non validée actuellement) entre la grande chute de rigidité de cet échantillon et le peu d'EA enregistrée.

Afin de caractériser plus précisément la chronologie de l'endommagement du matériau le plus émissif, **SPS_Co_4**, des essais de F4P instrumenté EA sous sollicitation cyclique (cycles incrémentés de 80 MPa) (Figure 155) ont été effectués.



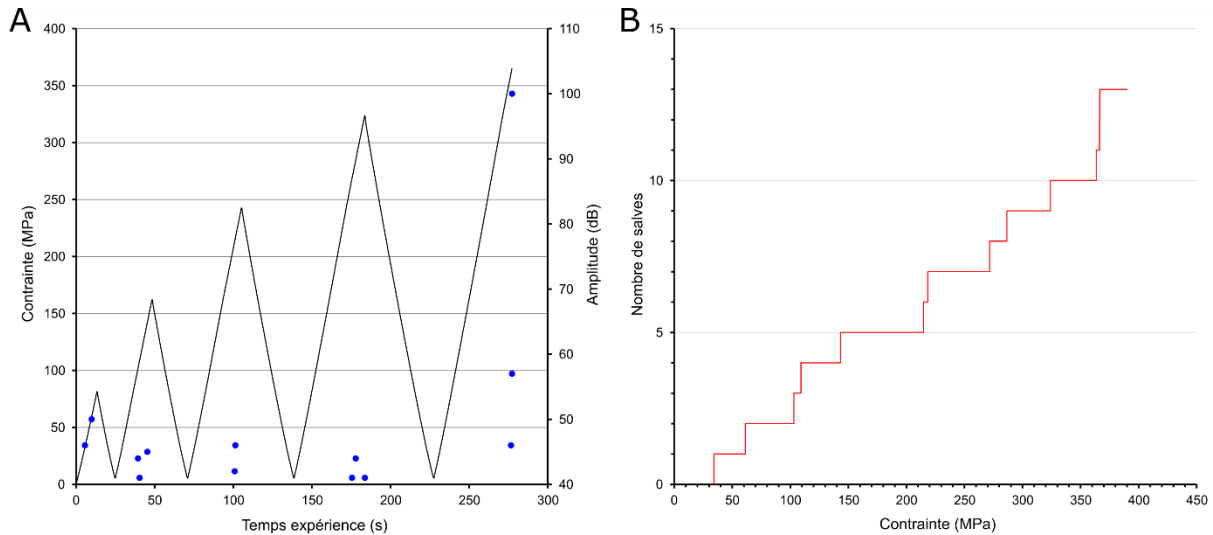


Figure 155 : A. Contrainte appliquée et B. émission acoustique lors d'un essai en cyclage de **SPS_Co_4**

Les résultats obtenus semblent en accord avec les hypothèses préalablement proposées. En effet, le niveau de contrainte associé à la détection de la première salve est pratiquement identique (34 MPa) à celui obtenu lors de l'essai continu (« one shot »). De plus, les salves (plus nombreuses) sont enregistrées pour chaque cycle montrant une progression régulière de l'endommagement. Un effet « mémoire » du matériau (**effet Kaiser**) est une nouvelle fois observé.

La micrographie *post-mortem* de cet échantillon vient confirmer les hypothèses précédentes où les fissures semblent se propager depuis les zones plus poreuses, vers les zones de moins grande résistance (phase intermétallique) (Figure 156).

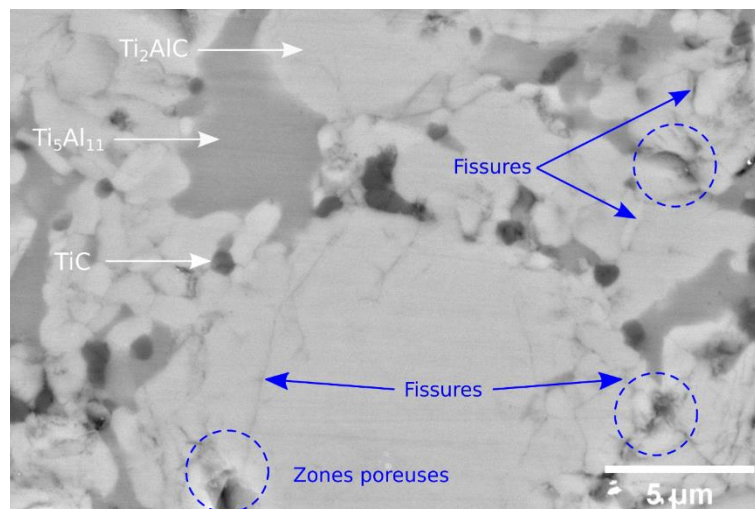


Figure 156 : Micrographie de **SPS_Co_4** après rupture en essai cyclique

La Figure 157 présente les résultats des essais cycliques sur cet échantillon, comme visible sur la courbe de contrainte-déformation.

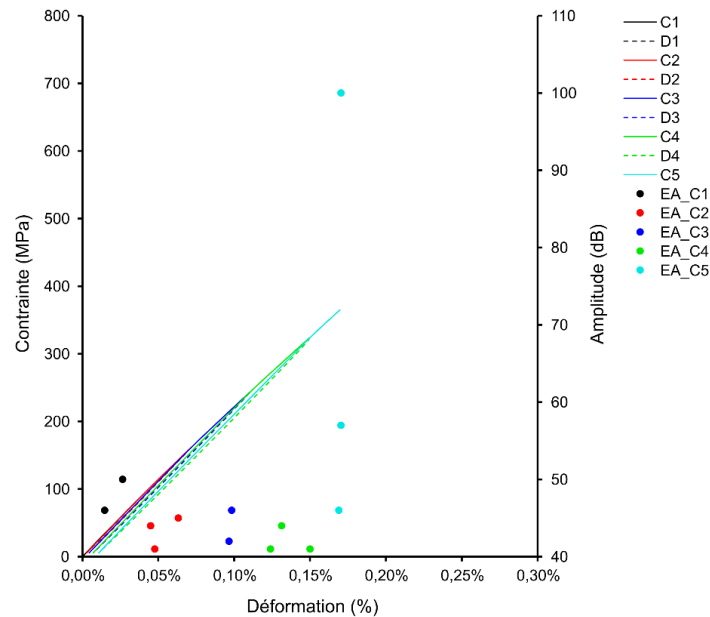


Figure 157 : Évolution de la courbe contrainte-déformation en F4P avec EA pour l'échantillon **SPS_Co_4** (essai cyclique)

Les valeurs observées de la contrainte à la rupture (365 MPa) et de la déformation maximale (0,17 %) sont cohérentes avec celles obtenues lors de l'essai continu (respectivement de 409 MPa et 0,19 %). Le caractère non-linéaire de ce matériau est une nouvelle fois visible, avec la présence d'hystérèses sur la courbe. L'étude de celles-ci, par le calcul des modules apparents du matériau en début et en fin de sollicitation, tels que définis en Figure 141, permet de quantifier cette caractéristique (Figure 158).

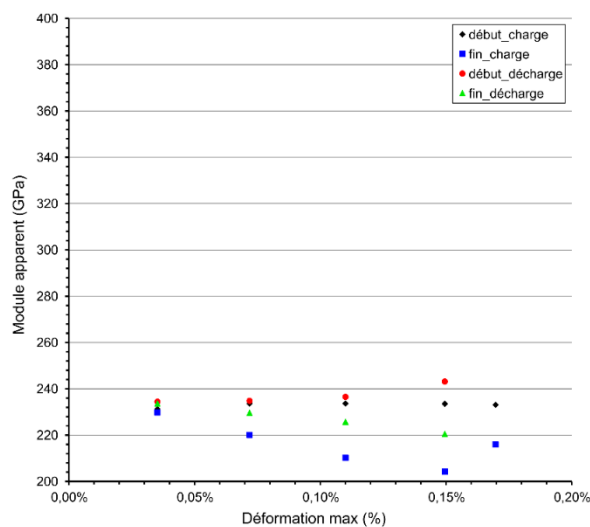


Figure 158 : Évolution des modules apparents lors du cyclage de l'échantillon **SPS_Co_4**



Le premier module, d'environ 230 GPa, correspond au module d'Young de l'échantillon. Il est cohérent avec la mesure déterminée lors de l'essai continu (226 GPa) et par échographie ultrasonore (216 GPa). Au début de l'essai, les quatre modules sont équivalents mais les modules de fin de charge et de fin de décharge (E_{EL} et E_{EU}), qui représentent le caractère non-linéaire, diminuent dès le deuxième cycle. Cette chute s'accroît au cours des cycles, montrant l'endommagement du matériau lors de la sollicitation cyclique. De plus, cette chute, quasi-linéaire, est cohérente avec l'activité acoustique, progressive et régulière, dans le cas de cet échantillon. L'échantillon ne subit ainsi pas d'endommagement massif et fulgurant en fin d'essai, comme cela a été observé pour l'échantillon dense **SPS_Co_1**, mais plutôt une dégradation lente de ses propriétés mécaniques du fait de la probable interconnexion des porosités par la fissuration induite.

Dans cette partie, la présence de porosité dans l'échantillon a ainsi été étudiée avec les échantillons **SPS_Co_3** et **SPS_Co_4**. Avec un taux de densification supérieur, une meilleure résistance à la flexion (655 MPa contre 409 MPa) et une plus grande déformation maximale (0,26 % contre 0,19 %) ont été observées. De plus, la chute de module, corrélée à l'endommagement du matériau, est plus importante, indiquant qu'un taux de densification plus élevé permet une meilleure dissipation de l'énergie lors de la sollicitation. Les micrographies *post-mortem* ont mis en évidence la propagation préférentielle des fissures par les pores, expliquant donc la rupture précoce de l'échantillon avec un plus faible taux de densification. L'étude de l'échantillon le plus poreux, **SPS_Co_4**, lors de sollicitations cycliques a montré de nouveau que la présence de porosité mène à un endommagement plus régulier de l'échantillon, avec la formation de défaut dès de très faibles niveaux de contraintes. Ces pores facilitent la propagation des fissures et donc la ruine continue lors de l'essai.

V.5. Conclusion

Ce chapitre a permis de caractériser le comportement mécanique endommageable d'échantillons riches en phases MAX du système Ti-Al-C. Les propriétés mécaniques (élasticité et résistance) ont été déterminées par méthode non destructive (échographie ultrasonore) et par essais destructifs (flexion 4 points). De plus, un couplage systématique de la technique d'émission acoustique (EA) aux essais de flexion, a permis de mieux appréhender la chronologie des mécanismes d'endommagement de ces matériaux. Des observations au



Chapitre V : Frittage et caractérisation du comportement mécanique endommageable des phases MAX

Microscope Électronique à Balayage (MEB) sont également venues consolider et valider les hypothèses proposées.

Le caractère non-linéaire du comportement mécanique des phases MAX a pu être observé. Ceci a particulièrement été mis en évidence grâce à la combinaison d'essais continus et d'essais cycliques (alternance charge-décharge). Lors de ces derniers, les courbes de contrainte-déformation présentent une hystérèse, illustrant les contributions linéaires et non linéaires endommageables, caractérisées par les valeurs des modules apparents différents en début et fin de charge et décharge.

L'influence de la composition, et plus précisément la répartition des phases MAX dans les échantillons, a été étudiée et mise en évidence. Il a été montré qu'un échantillon présentant les deux phases MAX en quantités comparables présentait une résistance à la flexion plus faible. En effet, des proportions de phases équilibrées provoquent une quantité plus importante d'interfaces entre les phases. Un échantillon présentant une phase largement majoritaire possèdera donc moins d'interfaces entre les phases et vraisemblablement de meilleures propriétés mécaniques.

L'influence de la porosité sur le comportement endommageable de l'échantillon a également été investiguée. Il en ressort que non seulement la proportion de porosités présente est importante (site privilégié d'initiation de la fissuration) mais que la présence immédiate de phases de faibles propriétés mécaniques (phases intermétalliques) conditionne le comportement endommageable du matériau. Pour l'échantillon présentant le taux de densification le plus faible (88 %), le module d'Young mesuré est le plus faible. La résistance à la flexion est également altérée, avec une plus faible contrainte et déformation maximale observées. En étudiant les micrographies *post-mortem*, il est possible de voir que les porosités créent des points d'initiation des fissures. Le matériau dissipe ainsi l'énergie emmagasinée de manière plus régulière par la propagation progressive des fissures, entre les porosités et au travers des phases intermétalliques présentes à l'interface des phases MAX.

Des perspectives à ces travaux résident dans l'analyse des signaux d'émission acoustique enregistrés. En effet, ceux-ci sont caractérisés par leur amplitude, leur énergie, leur durée ou encore leur fréquence. Ces informations devraient permettre de comparer les signaux entre eux, de déterminer plus précisément leur signature typique afin de mieux les identifier et les associer aux mécanismes d'endommagement observés.







Conclusion générale





Conclusion générale

Pour rappel, ces travaux de thèse avaient pour but, dans un premier temps, de synthétiser des phases MAX capables d'être utilisées dans des conditions exigeantes, avec par conséquent de bonnes propriétés mécaniques et pouvant résister à l'oxydation. Cette synthèse a été réalisée avec des techniques métallurgiques, par voie poudre, mais a également été explorée à partir de précurseurs précéramiques liquides. Ces phases MAX peuvent, avec des solutions fluorées être ensuite ablatées pour obtenir un matériau 2D (MXène). De plus, elles présentent un comportement à la sollicitation mécanique original avec une possibilité accrue par rapport à d'autres matériaux céramiques (intrinsèquement fragiles) de dissiper de l'énergie grâce à une certaine tolérance à l'endommagement.

Dans un premier temps, le **Chapitre I** a permis de définir les phases d'intérêt pour des applications thermomécaniques et de résistance à l'oxydation, telles que celles nécessaires dans les domaines de l'aéronautique ou de la propulsion. Les phases Ti_2AlC , Zr_2AlC et Hf_2AlC ont été sélectionnées. Il a été montré, par le biais des résultats de la littérature, qu'il est difficile d'obtenir ces phases sans la présence de phases secondaires. Trois techniques de synthèse ont été choisies dans ces travaux afin de pallier ce problème. Pour ce faire, deux techniques basées sur le passage d'un courant électrique, la fusion à l'arc et le SPS, ont été utilisées dans le but d'améliorer la mobilité des espèces et donc la composition finale. Afin de d'évaluer l'intérêt de ces méthodes de synthèse, une troisième méthode plus conventionnelle, le frittage naturel, a été également employée. Dans le **Chapitre II**, le principe de fonctionnement de ces techniques ainsi que les poudres utilisées ont été présentées.

Les résultats obtenus lors de la synthèse par voie poudre ont été décrits dans le **Chapitre III**. La synthèse a été réalisée à partir des poudres M, Al et d'une source de carbone : TiC pour le système contenant du titane et du carbone élémentaire pour les systèmes avec du zirconium ou de l'hafnium. En effet, il n'a pas été possible d'obtenir des phases MAX en partant directement du carbure métallique dans ces deux systèmes, celui-ci étant trop stable pour réagir avec les intermétalliques présents et former la phase MAX. Il a été confirmé qu'une température ou durée de palier trop importante conduisait à la formation de la phase M_3AlC_2 , plus pauvre en aluminium. Elle peut être expliquée par la réaction de la phase M_2AlC avec la phase carbure MC ou avec le carbone élémentaire. Pour des températures ou des durées encore plus grandes, les phases MAX se décomposent pour former les phases intermétalliques MC et M_xAl_y .



Conclusion générale

Au four à arc, les paramètres de synthèse sont le temps et la puissance délivrée par le générateur afin de créer l'arc électrique. Le principal problème rencontré est la vaporisation de l'aluminium en raison de la rampe en température importante. L'échantillon le plus riche en Ti_2AlC en contient 71 wt.% avec un chauffage très court (3 min à 15 % de puissance). Dans les systèmes contenant du zirconium et de l'hafnium, les phases MAX n'ont pu être formées qu'à hauteur de quelques pourcents massiques, dû en partie au manque de précision sur les paramètres de synthèse, notamment l'intensité du courant délivré. Le frittage naturel, au contraire, a permis d'ajuster précisément les températures et temps de palier lors du traitement thermique. Cette méthode a mené à l'obtention d'échantillons contenant 97 wt.% de Ti_2AlC , 29 wt.% de Zr_2AlC et 22 wt.% de Hf_2AlC . Dans les systèmes avec des atomes M volumineux (Zr et Hf), la présence des phases carbures binaires, très stables, a fortement limité la présence des phases MAX. L'utilisation de la méthode du frittage naturel semble donc ici rencontrer ses limites. Des techniques de synthèse basées sur un courant électrique ont également été explorées. Par frittage réactif au SPS, un échantillon contenant 88 wt.% de Ti_2AlC après 10 min à 1200 °C sous 50 MPa a été obtenu. La question de l'influence de l'application d'une pression lors de la synthèse de ces phases fortement anisotropes a également été soulevée. Bien que le retrait seul de la pression appliquée pendant le cycle ne soit pas bénéfique, il a été montré que la non-précompaction et l'absence de pression combinées permettaient d'améliorer la composition. Un cycle sans pression constitué d'un palier de 15 min à 600 °C puis d'un palier de 10 min à 1225 °C a mené à des **échantillons monophasés en Ti_2AlC** . Dans le système contenant le zirconium, 23 wt.% de Zr_2AlC ont été obtenus. *La poudre utilisée, du fournisseur Riedel-de-Haën, n'a pas permis d'obtenir la phase MAX en grande quantité. Des caractérisations supplémentaires sont donc en cours afin de comprendre les raisons de ce comportement.* La phase Hf_2AlC , pourtant théoriquement peu stable, a pu être synthétisée à hauteur de 52 wt.%. La technique SPS a donc permis d'augmenter la proportion de cette phase MAX, pourtant réputée difficile à obtenir. *Les données expérimentales présentes dans la littérature étant quasi-inexistantes, la caractérisation thermique et mécanique de cette phase apporterait des informations cruciales.*

Dans le **Chapitre IV**, les résultats de la synthèse par une voie exploratoire, à partir de précurseurs précéramiques organiques, ont été présentés. Cette étude s'est limitée aux systèmes Ti-Al-C et Zr-Al-C. En l'absence de polymères capables d'amener les éléments d'intérêt en limitant la présence d'oxygène, la synthèse a été basée sur la réaction de précurseurs précéramiques de petites tailles. Le dichlorure de métallocène a été utilisé pour apporter le métal



de transition. Deux précurseurs d'aluminium (le triméthylaluminium et le triéthylaluminium), permettant d'ajuster la quantité de carbone dans le système, ont été sélectionnés. Le protocole de synthèse a été optimisé afin de limiter l'insertion d'oxygène dans les produits et les manipulations ont été réalisées à l'aide d'une rampe vide-argon. La synthèse à partir de dichlorure de zirconocène n'a pas mené à une phase intermétallique Zr_xAl_y en quantité notable, mais la phase ZrC a été détectée. La réaction du dichlorure de titanocène avec du triméthylaluminium a permis d'obtenir le complexe mixte visé ($Cp_2Ti(\mu-Cl)CH_2Al(CH_3)_2$), à hauteur de 38 %. De plus, après traitement thermique à 1400 °C pendant 3 heures, l'échantillon contient, en plus de deux phases oxydes (Al_2O_3 et $AlC_{0,5}O_{0,5}$), la phase carbure TiC et la phase aluminure $TiAl_3$. Ces deux dernières, si présentes simultanément et dans les bonnes proportions, pourraient réagir afin de former une phase MAX. Le principal frein à l'obtention de ces phases est lié, dans ces travaux, à un phénomène important d'oxydation des réactifs, notamment contenant l'aluminium. *La modification de la nature des précurseurs et de leur stœchiométrie permettrait de moduler la composition finale du système. Il serait possible d'utiliser des précurseurs apportant une quantité plus importante de carbone dans le système, qui favoriserait les départs d'oxygène lors du traitement thermique. Le risque serait néanmoins d'obtenir plus de carbone libre et, a fortiori, plus de phases carbures. De plus, des composés pouvant polymériser, tels que $ZrCl_4$ et $TiCl_4$, en présence de précurseurs d'aluminium, mèneraient à la formation, après réticulation, d'une structure qui pourrait être moins sensible à la présence d'oxygène. Une voie alternative envisageable serait d'ajouter un composé organomagnésien, encore plus avide d'oxygène, afin de protéger les réactifs. L'enjeu serait ensuite de séparer ce composé du produit obtenu. Le frein majeur à ses synthèses reste l'affinité très marquée de l'aluminium avec l'oxygène. Il sera donc difficile d'empêcher totalement ce phénomène. Des traitements thermiques ultérieurs sous atmosphère réductrice pourraient permettre de réduire la proportion de phases oxydes dans la céramique synthétisée.*

Dans la deuxième partie du **Chapitre IV**, l'ablation de la phase MAX Ti_2AlC par une solution de HF et par un mélange HCl/LiF a été réalisée dans le but de synthétiser et de caractériser la phase MXène Ti_2C . Lors de l'utilisation d'une solution de HF, la dissolution de la phase MAX a été observée, avec des rendements d'ablation inférieurs à 10 wt.%. La phase Ti_2C a été vraisemblablement obtenue avec une solution à 20 % pendant 4 heures ou avec une solution moins concentrée, à 10 %, et des temps de traitement plus longs. Une deuxième méthode, basée sur la dissolution du sel LiF dans une solution d'acide chlorhydrique HCl a permis de réaliser une ablation plus modérée. Dans ce cas, la phase Ti_2C a été observée pour



Conclusion générale

des temps de traitement de 24 heures et 48 heures. Un traitement de 24 heures est bénéfique pour limiter la détérioration de la phase. *Le lavage des produits obtenus reste toutefois à améliorer afin de retirer les phases secondaires, notamment fluorées, formés lors du traitement chimique de la phase MAX. Celui-ci pourrait être plus efficace en utilisant des tubes de centrifugation de plus grands volumes ou en ajoutant des étapes d'agitation ultrasonore afin de les dissoudre dans la solution avant centrifugation. Néanmoins, cette étape est susceptible de modifier la nature des MXènes récupérés, en délaminant les empilements de feuillets MXènes vers l'obtention de feuillets uniques.*

Dans le **Chapitre V**, le comportement mécanique en flexion des phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 a mis en avant la présence de mécanismes d'endommagement spécifiques lors de la sollicitation de ces matériaux. Le caractère non-linéaire du comportement mécanique des phases MAX a pu être observé, lors d'essais continus et d'essais cycliques, par la diminution du module au cours de l'essai et la présence d'une hystérèse sur les courbes de contrainte-déformation cyclées. L'influence de la proportion des deux phases Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 dans les échantillons a été étudiée. Un échantillon présentant les deux phases MAX en quantités comparables a présenté une résistance à la flexion plus faible à cause d'une quantité plus importante d'interfaces entre les phases. L'influence de la porosité sur le comportement endommageable de l'échantillon a également été investiguée. Les porosités agissent sur le matériau comme des sites privilégiés d'initiation de fissures. De plus, la présence immédiate de phases intermétalliques, ayant une plus faible rigidité, exacerbe la chute des propriétés mécaniques. Un taux de densification faible (88 %) a été lié à un module d'Young et une résistance à la flexion également plus faibles. Par ailleurs, à partir de la chronologie des signaux acoustiques, il apparaît que le matériau plus poreux dissipe l'énergie emmagasinée de manière plus régulière. L'endommagement s'est vraisemblablement déroulé par la propagation progressive des fissures, entre les porosités et au travers des phases intermétalliques présentes à l'interface des phases MAX. *Afin d'obtenir plus d'informations sur les mécanismes d'endommagement mis en jeu et leur chronologie, les caractéristiques (amplitude, énergie, durée) des signaux d'émission acoustique peuvent être étudiées. En effet, celles-ci pourraient permettre de les associer aux mécanismes d'endommagement observés.*

Ainsi, ces travaux ont permis une étude large sur la synthèse des phases MAX à partir de mélanges pulvérulents ou de précurseurs sous forme liquide. La phase Ti_2AlC a ensuite été traitée avec des composés fluorés afin d'extraire l'aluminium de la structure et obtenir une phase MXène. De nombreux axes d'amélioration sur la synthèse et le traitement d'ablation ont



pu être dégagés des résultats présentés ici et permettraient d'obtenir les phases MAX ou les phases MXènes avec moins de phases secondaires, donnant la possibilité de les caractériser de façon approfondie. Les propriétés mécaniques étonnantes de ces phases MAX ont également pu être observées, notamment leur faculté à dissiper de l'énergie et à présenter de grandes déformations permanentes en comparaison des matériaux céramiques usuels. Cette résistance à la sollicitation est néanmoins gouvernée par la porosité des échantillons, ainsi que la présence d'une phase secondaire moins rigide et la proportion d'interfaces entre les phases MAX. *L'étude de l'influence de la température sur les propriétés mécaniques de ces phases doit être réalisée, notamment pour l'utilisation de ces phases dans des applications thermomécaniquement exigeantes.*





Références bibliographiques

- [1] M.W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy, Layered machinable ceramics for high temperature applications, *Scr. Mater.* 36 (1997) 535–541. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(96\)00418-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(96)00418-6).
- [2] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Carbides of formula T_2MC , *J. Common Met.* 7 (1964) 133–138. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(64\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(64)90055-4).
- [3] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase), *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* 94 (1963) 672–676. <https://doi.org/10.1007/BF00913068>.
- [4] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, M.W. Barsoum, On the Chemical Diversity of the MAX Phases, *Trends Chem.* 1 (2019) 210–223. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>.
- [5] M.A. Pietzka, J.C. Schuster, Summary of constitutional data on the Aluminum-Carbon-Titanium system, *J. Phase Equilibria.* 15 (1994) 392–400. <https://doi.org/10.1007/BF02647559>.
- [6] M.W. Barsoum, L. Farber, I. Levin, A. Procopio, T. El-Raghy, A. Berner, High-resolution transmission electron microscopy of Ti_4AlN_3 , or $Ti_3Al_2N_2$ revisited, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2545–2547. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02117.x>.
- [7] C.J. Rawn, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, A. Procopio, C.M. Hoffmann, C.R. Hubbard, Structure of Ti_4AlN_3 —a layered $Mn+1AX_n$ nitride, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1785–1796. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00383-4](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00383-4).
- [8] M.W. Barsoum, The $Mn+1AX_n$ Phases: A New Class of Solids, *Prog Solid St Chem.* 28 (2000) 201–281.
- [9] M.W. Barsoum, MAX phases - Properties of Machinables Ternary Carbides and Nitrides, Wiley-VCH, 2013.
- [10] J.-P. Palmquist, S. Li, P.O.Å. Persson, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, H. Högberg, M.I. Katsnelson, B. Johansson, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, $Mn+1AX_n$ phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 165401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165401>.
- [11] L. Zheng, J. Wang, X. Lu, F. Li, J. Wang, Y. Zhou, $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_5AlC_4$: A New-Layered Compound Belonging to MAX Phases, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3068–3071. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04056.x>.
- [12] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, Microstructures and Theoretical Bulk Modulus of Layered Ternary Tantalum Aluminum Carbides, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3765–3769. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01303.x>.
- [13] J. Zhang, B. Liu, J.Y. Wang, Y.C. Zhou, Low-temperature instability of Ti_2SnC : A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 39–49. <https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0012>.
- [14] X. He, Y. Bai, C. Zhu, M.W. Barsoum, Polymorphism of newly discovered Ti_4GaC_3 : A first-principles study, *Acta Mater.* 59 (2011) 5523–5533. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.05.025>.
- [15] J.C. Schuster, H. Nowotny, C. Vaccaro, The ternary systems: $CrAlC$, $VAlC$, and $TiAlC$ and the behavior of H-phases (M_2AlC), *J. Solid State Chem.* 32 (1980) 213–219. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90569-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90569-1).
- [16] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali, Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$, *Metall. Mater. Trans. A.* 31 (2000) 1857–1865. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0243-3>.



Références bibliographiques

- [17] T. Lapauw, B. Tunca, D. Potashnikov, A. Pesach, O. Ozeri, J. Vleugels, K. Lambrinou, The double solid solution (Zr, Nb)₂(Al, Sn)C MAX phase: a steric stability approach, *Sci. Rep.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31271-2>.
- [18] A. Chroneos, D. Horlait, W.E. Lee, S. Grasso, Attempts to synthesise quaternary MAX phases (Zr,M)2AlC and Zr2(Al,A)C as a way to approach Zr2AlC, *Mater. Res. Lett.* 4 (2016) 137–144.
- [19] C.M. Hamm, M. Dürrschnabel, L. Molina-Luna, R. Salikhov, D. Spoddig, M. Farle, U. Wiedwald, C.S. Birkel, Structural, magnetic and electrical transport properties of non-conventionally prepared MAX phases V2AlC and (V/Mn)2AlC, *Mater. Chem. Front.* 2 (2018) 483–490. <https://doi.org/10.1039/C7QM00488E>.
- [20] C.M. Hamm, J.D. Bocarsly, G. Seward, U.I. Kramm, C.S. Birkel, Non-conventional synthesis and magnetic properties of MAX phases (Cr/Mn)2AlC and (Cr/Fe)2AlC, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 5700–5708. <https://doi.org/10.1039/C7TC00112F>.
- [21] M. Radovic, M.W. Barsoum, MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics, *MAX Phases.* 92 (n.d.) 8.
- [22] Z.M. Sun, Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, *Int. Mater. Rev.* 56 (2011) 143–166. <https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>.
- [23] M.W. Barsoum, I. Salama, T. El-Raghy, J. Golczewski, H.J. Seifert, F. Aldinger, W.D. Porter, H. Wang, Thermal and electrical properties of Nb2AlC, (Ti, Nb)2AlC and Ti2AlC, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 2775–2779. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0262-7>.
- [24] X. Wang, Y. Zhou, Solid-Liquid Reaction Synthesis and Simultaneous Densification of Polycrystalline Ti2AlC, *Z. Für Met.* 93 (2002). <https://doi.org/10.3139/146.020066>.
- [25] J.K. Stanley, *Electrical and magnetic properties of metals*, 1963.
- [26] Y. Zhou, Z. Sun, Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti2AlC and Ti2AlN ceramics, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 12570–12573. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12570>.
- [27] X.H. Wang, Y.C. Zhou, High-Temperature Oxidation Behavior of Ti2AlC in Air, (2003) 18.
- [28] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Oxidation behavior of Ti3AlC2 at 1000–1400 °C in air, *Corros. Sci.* 45 (2003) 891–907. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00177-4).
- [29] R.G. Reddy, X. Wen, M. Divakar, Isothermal oxidation of TiAl alloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 32 (2001) 2357–2361. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0209-4>.
- [30] J.L. Smialek, Oxygen diffusivity in alumina scales grown on Al-MAX phases, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.030>.
- [31] W. Yu, M. Vallet, B. Levraut, V. Gauthier-Brunet, S. Dubois, Oxidation mechanisms in bulk Ti2AlC: Influence of the grain size, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1820–1828. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.042>.
- [32] B. Cui, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee, Microstructural evolution during high-temperature oxidation of Ti2AlC ceramics, *Acta Mater.* 59 (2011) 4116–4125. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.035>.
- [33] J.W. Byeon, J. Liu, M. Hopkins, W. Fischer, N. Garimella, K.B. Park, M.P. Brady, M. Radovic, T. El-Raghy, Y.H. Sohn, Microstructure and Residual Stress of Alumina Scale Formed on Ti2AlC at High Temperature in Air, *Oxid. Met.* 68 (2007) 97–111. <https://doi.org/10.1007/s11085-007-9063-0>.
- [34] G.M. Song, Y.T. Pei, W.G. Sloof, S.B. Li, J.Th.M. De Hosson, S. van der Zwaag, Oxidation-induced crack healing in Ti3AlC2 ceramics, *Scr. Mater.* 58 (2008) 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.09.006>.



- [35] S. Li, G. Song, K. Kwakernaak, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, Multiple crack healing of a Ti₂AlC ceramic, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1813–1820. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.017>.
- [36] A.-S. Farle, C. Kwakernaak, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, A conceptual study into the potential of Mn+1AX_n-phase ceramics for self-healing of crack damage, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.046>.
- [37] J.D. Hettinger, S.E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M₂AlC (M=Ti, Cr, Nb, and V), *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 115120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115120>.
- [38] Y.C. Zhou, X.H. Wang, Deformation of polycrystalline Ti₂AlC under compression, *Mater. Res. Innov.* 5 (2001) 87–93. <https://doi.org/10.1007/s100190100132>.
- [39] B. Hu, Y. Bao, X. Su, D. Wan, Q. Feng, S. Grasso, C. Hu, Comparative investigation of ultrafast thermal shock of Ti₃AlC₂ ceramic in water and air, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* n/a (n.d.). <https://doi.org/10.1111/ijac.13811>.
- [40] T. Lapauw, K. Lambrinou, T. Cabioc'h, J. Halim, J. Lu, A. Pesach, O. Rivin, O. Ozeri, E.N. Caspi, L. Hultman, P. Eklund, J. Rosén, M.W. Barsoum, J. Vleugels, Synthesis of the new MAX phase Zr₂AlC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1847–1853. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.044>.
- [41] T. Lapauw, J. Halim, J. Lu, T. Cabioc'h, L. Hultman, M.W. Barsoum, K. Lambrinou, J. Vleugels, Synthesis of the novel Zr₃AlC₂ MAX phase, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 943–947. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.011>.
- [42] T. Lapauw, B. Tunca, T. Cabioc'h, J. Lu, P.O.Å. Persson, K. Lambrinou, J. Vleugels, Synthesis of MAX Phases in the Hf–Al–C System, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 10922–10927. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01398>.
- [43] M. Roknuzzaman, First hafnium-based MAX phase in the 312 family, Hf₃AlC₂: A first-principles study | Elsevier Enhanced Reader, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.151>.
- [44] N.J. Lane, *Lattice Dynamical Studies of Select MAX Phases*, Drexel, 2013.
- [45] X.-K. Qian, Electrical and Thermal Properties of Ti₃AlC₂ at High Temperature, (2011). <https://doi.org/10.4416/JCST2011-00018>.
- [46] T. H. Scabarozi, S. Amini, O. Leaffer, A. Ganguly, S. Gupta, W. Tambussi, S. Clipper, J. Spanier, M. Barsoum, J. Hettinger, S. Lofland, Thermal Expansion of Select Mn+1AX_n (M=Early Transition Metal, A=A Group Element, X=C or N) Phases Measured by High Temperature x-ray Diffraction and Dilatometry, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 013543–013543. <https://doi.org/10.1063/1.3021465>.
- [47] N.V. Tzenov, M.W. Barsoum, Synthesis and Characterization of Ti₃AlC₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 825–832. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x>.
- [48] T. Scabarozi, A. Ganguly, J.D. Hettinger, S.E. Lofland, S. Amini, P. Finkel, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Electronic and thermal properties of Ti₃Al(C_{0.5},N_{0.5})₂, Ti₂Al(C_{0.5},N_{0.5}) and Ti₂AlN, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 073713. <https://doi.org/10.1063/1.2979326>.
- [49] B. Mei, X. Xu, J. Zhu, J. Liu, Study on the fabrication, microstructure and properties of Ti₃AlC₂ sintered by hot-pressing, *Xiyou Jinshu Cailiao Yu GongchengRare Met. Mater. Eng.* 34 (2005) 684–687.
- [50] K. Aigner, W. Lengauer, D. Rafaja, P. Ettmayer, Lattice parameters and thermal expansion of Ti(C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}), Hf(C_xN_{1-x}) and TiN_{1-x} from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction, *J. Alloys Compd.* 215 (1994) 121–126. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90828-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90828-1).

Références bibliographiques

- [51] Y. He, R.B. Schwarz, T. Darling, M. Hundley, S.H. Whang, Z.M. Wang, Elastic constants and thermal expansion of single crystal γ -TiAl from 300 to 750 K Presented at the 4th International Conference on High-Temperature Intermetallics, San Diego, CA, 27 April–1 May, 1997.1, *Mater. Sci. Eng. A.* 239–240 (1997) 157–163. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00575-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00575-3).
- [52] W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debuigne, G. Groboth, Solid state properties of group IVb carbonitrides, *J. Alloys Compd.* 217 (1995) 137–147. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01315-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01315-9).
- [53] W.J. Zhang, B.V. Reddy, S.C. Deevi, Physical properties of TiAl-base alloys, *Scr. Mater.* 45 (2001) 645–651. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01075-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01075-2).
- [54] M. Radovic, M.W. Barsoum, A. Ganguly, T. Zhen, P. Finkel, S.R. Kalidindi, E. Lara-Curzio, On the elastic properties and mechanical damping of Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{C}_2$ and Ti_2AlC in the 300–1573K temperature range, *Acta Mater.* 54 (2006) 2757–2767. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.019>.
- [55] J. Wang, Y. Zhou, Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M_2AlC (M = Ti, V, Nb, and Cr) ceramics, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 214111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.214111>.
- [56] P. Finkel, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Low temperature dependencies of the elastic properties of Ti_4AlN_3 , $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$, and Ti_3SiC_2 , *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1701–1703. <https://doi.org/10.1063/1.372080>.
- [57] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid–liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process, *Acta Mater.* 50 (2002) 3143–3151. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00117-9).
- [58] D.T. Wan, F.L. Meng, Y.C. Zhou, Y.W. Bao, J.X. Chen, Effect of grain size, notch width, and testing temperature on the fracture toughness of $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ and Ti_3AlC_2 using the chevron-notched beam (CNB) method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 663–669. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.011>.
- [59] M.A. Ali, M.M. Hossain, N. Jahan, A.K.M.A. Islam, S.H. Naqib, Newly synthesized Zr_2AlC , $\text{Zr}_2(\text{Al}_{0.58}\text{Bi}_{0.42})\text{C}$, $\text{Zr}_2(\text{Al}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{C}$, and $\text{Zr}_2(\text{Al}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})\text{C}$ MAX phases: A DFT based first-principles study, *Comput. Mater. Sci.* 131 (2017) 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.01.048>.
- [60] M.A. Hadi, M. Roknuzzaman, A. Chroneos, S.H. Naqib, A.K.M.A. Islam, R.V. Vovk, K. Ostrikov, Elastic and thermodynamic properties of new $(\text{Zr}_{3-x}\text{Ti}_x)\text{AlC}_2$ MAX-phase solid solutions, *Comput. Mater. Sci.* 137 (2017) 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.06.007>.
- [61] M.A. Hadi, R.V. Vovk, A. Chroneos, Physical properties of the recently discovered $\text{Zr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{C}$ MAX phases, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 11925–11933. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5338-z>.
- [62] E. Zapata-Solvas, M.A. Hadi, D. Horlait, D.C. Parfitt, A. Thibaud, A. Chroneos, W.E. Lee, Synthesis and physical properties of $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{AlC}_2$ MAX phases, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 3393–3401. <https://doi.org/10.1111/jace.14870>.
- [63] A. Bouhemadou, Structural and elastic properties under pressure effect of Hf_2AlN and Hf_2AlC , *High Press. Res.* 28 (2008) 45–53. <https://doi.org/10.1080/08957950701882872>.
- [64] S. Aydin, A. Tatar, Y.O. Ciftci, Some new members of MAX family including light-elements: Nanolayered Hf_2XY (X= Al, Si, P and Y=B, C, N), *Solid State Sci.* 53 (2016) 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.10.010>.
- [65] M.F. Cover, O. Warschkow, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, Elastic properties of $\text{Ti}_{n+1}\text{AlC}_n$ and $\text{Ti}_{n+1}\text{AlN}_n$ MAX phases, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 935–938. <https://doi.org/10.1002/adem.200800109>.



- [66] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T.Ya. Velikanova, The Al–B–Nb–Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti, *J. Alloys Compd.* 465 (2008) 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.061>.
- [67] L.F.S. Dumitrescu, M. Hillert, B. Sundman, A reassessment of Ti–C–N based on a critical review of available assessments of Ti–N and Ti–C, (1999). <https://www.semanticscholar.org/paper/A-reassessment-of-Ti-C-N-based-on-a-critical-review-Dumitrescu-Hillert/5278b422a64705acc36c57618c84ce54d422bb6a> (accessed September 2, 2021).
- [68] P. Wang, B. Mei, X. Hong, J. Zhu, W. Zhou, Fabrication of Ti₂AlC by spark plasma sintering from elemental powders and thermodynamics analysis of Ti–Al–C system, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed.* 22 (2007) 325–328. <https://doi.org/10.1007/s11595-006-2325-x>.
- [69] V.T. Witusiewicz, B. Hallstedt, A.A. Bondar, U. Hecht, S.V. Sleptsov, T.Ya. Velikanova, Thermodynamic description of the Al–C–Ti system, *J. Alloys Compd.* 623 (2015) 480–496. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.119>.
- [70] W.K. Pang, I.M. Low, B.H. O'Connor, V.K. Peterson, A.J. Studer, J.P. Palmquist, In situ diffraction study of thermal decomposition in Maxthal Ti₂AlC, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 172–176. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.019>.
- [71] N. Saunders, COST 507 : Thermochemical database for light metal alloys, (1998) 112–116.
- [72] A.F. Guillermet, Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium-carbon system, *J. Alloys Compd.* 217 (1995) 69–89. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01310-E](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01310-E).
- [73] T. Wang, Z. Jin, J.-C. Zhao, Thermodynamic assessment of the Al–Hf binary system, *J. Phase Equilibria.* 23 (2002) 416. <https://doi.org/10.1361/105497102770331361>.
- [74] H. Bittermann, P. Rogl, Critical assessment and thermodynamic calculation of the binary system hafnium-carbon (Hf–C), *J. Phase Equilibria.* 18 (1997) 344–356.
- [75] X. Hong, B. Mei, J. Zhu, W. Zhou, Fabrication of Ti₂AlC by hot pressing of Ti, TiC, Al and active carbon powder mixtures, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1589–1592. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000016156.04680.3a>.
- [76] L. Li, A. Zhou, L. Xu, Z. Li, L. Wang, Synthesis of high pure Ti₃AlC₂ and Ti₂AlC powders from TiH₂ powders as Ti source by tube furnace, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed.* 28 (2013) 882–887. <https://doi.org/10.1007/s11595-013-0786-2>.
- [77] J. Haemers, R. Gusmão, Z. Sofer, Synthesis Protocols of the Most Common Layered Carbide and Nitride MAX Phases, *Small Methods.* 4 (2020) 1900780. <https://doi.org/10.1002/smt.201900780>.
- [78] D. Horlait, S.C. Middleburgh, A. Chroneos, W.E. Lee, Synthesis and DFT investigation of new bismuth-containing MAX phases, *Sci. Rep.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep18829>.
- [79] E. Zapata-Solvas, S.-R.G. Christopoulos, N. Ni, D.C. Parfitt, D. Horlait, M.E. Fitzpatrick, A. Chroneos, W.E. Lee, Experimental synthesis and density functional theory investigation of radiation tolerance of Zr₃(Al_{1-x}Si_x)C₂ MAX phases, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 1377–1387. <https://doi.org/10.1111/jace.14742>.
- [80] R. Arróyave, A. Talapatra, T. Duong, W. Son, H. Gao, M. Radovic, Does aluminum play well with others? Intrinsic Al–A alloying behavior in 211/312 MAX phases, *Mater. Res. Lett.* 5 (2017) 170–178. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1241319>.
- [81] H. Gao, R. Benitez, W. Son, R. Arroyave, M. Radovic, Structural, physical and mechanical properties of Ti₃(Al_{1-x}Si_x)C₂ solid solution with x=0–1, *Mater. Sci. Eng. A.* 676 (2016) 197–208. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.098>.



Références bibliographiques

- [82] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, M.W. Barsoum, Tailoring of the thermal expansion of $\text{Cr}_2(\text{Al}_x\text{Ge}_{1-x})\text{C}$ phases, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 897–904. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.008>.
- [83] W. Yu, S. Li, W.G. Sloof, Microstructure and mechanical properties of a $\text{Cr}_2\text{Al}(\text{Si})\text{C}$ solid solution, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 5997–6001. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.093>.
- [84] J. Lyu, E.B. Kashkarov, N. Travitzky, M.S. Syrtanov, A.M. Lider, Sintering of MAX-phase materials by spark plasma and other methods, *J. Mater. Sci.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05359-y>.
- [85] J. Gonzalez-Julian, Processing of MAX phases: From synthesis to applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 659–690. <https://doi.org/10.1111/jace.17544>.
- [86] B. Tunca, T. Lapauw, R. Delville, D.R. Neuville, L. Hennet, D. Thiaudière, T. Ouisse, J. Hadermann, J. Vleugels, K. Lambrinou, Synthesis and Characterization of Double Solid Solution $(\text{Zr,Ti})_2(\text{Al,Sn})\text{C}$ MAX Phase Ceramics, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 6669–6683. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00065>.
- [87] J. Gonzalez-Julian, S. Onrubia, M. Bram, O. Guillon, Effect of sintering method on the microstructure of pure Cr_2AlC MAX phase ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (2016) 415–420. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15263>.
- [88] H. Li, D. Chen, J. Zhou, J.H. Zhao, L.H. He, Synthesis of Ti_3SiC_2 by pressureless sintering of the elemental powders in vacuum, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1741–1744. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.10.057>.
- [89] C.L. Yeh, Y.G. Shen, Effects of TiC and Al_4C_3 addition on combustion synthesis of Ti_2AlC , *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 424–428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.086>.
- [90] A. Zhou, C.-A. Wang, Z. Ge, L. Wu, Preparation of Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC by self-propagating high-temperature synthesis, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1971–1973. <https://doi.org/10.1023/A:1013147121618>.
- [91] V.A. Gorshkov, P.A. Miloserdov, N.V. Sachkova, M.A. Luginina, V.I. Yuxhvid, SHS Metallurgy of Cr_2AlC MAX Phase-Based Cast Materials, *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 59 (2018) 570–575. <https://doi.org/10.3103/S106782121805005X>.
- [92] A. Hendaoui, M. Andasmas, A. Amara, A. Benaldjia, P. Langlois, D. Vrel, SHS of high-purity MAX compounds in the Ti-Al-C system, *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 17 (2008) 129–135. <https://doi.org/10.3103/S1061386208020088>.
- [93] M. Łopaciński, J. Puszynski, J. Lis, Synthesis of Ternary Titanium Aluminum Carbides Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis Technique, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 3051–3053. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01138.x>.
- [94] H.B. Zhang, Y.C. Zhou, Y.W. Bao, M.S. Li, J.Y. Wang, Intermediate phases in synthesis of Ti_3SiC_2 and $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ solid solutions from elemental powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2373–2380. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.04.010>.
- [95] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 , *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1953–1956. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>.
- [96] W. Tian, P. Wang, G. Zhang, Y. Kan, Y. Li, D. Yan, Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr_2AlC , *Scr. Mater.* 54 (2006) 841–846. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.11.009>.
- [97] L. Chen, M. Dahlqvist, T. Lapauw, B. Tunca, F. Wang, J. Lu, R. Meshkian, K. Lambrinou, B. Blanpain, J. Vleugels, J. Rosen, Theoretical Prediction and Synthesis of $(\text{Cr}_2/3\text{Zr}1/3)_2\text{AlC}$ i-MAX Phase, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 6237–6244. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00021>.
- [98] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, A. Procopio, Characterization of Ti_4AlN_3 , *Metall. Mater. Trans. A.* 31 (2000) 333–337. <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0268-y>.



- [99] L.H. Ho-Duc, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Synthesis and characterization of 0.3 Vf TiC–Ti₃SiC₂ and 0.3 Vf SiC–Ti₃SiC₂ composites, *J. Alloys Compd.* 350 (2003) 303–312. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00985-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00985-4).
- [100] S. Hashimoto, M. Takeuchi, K. Inoue, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, S. Zhang, Pressureless sintering and mechanical properties of titanium aluminum carbide, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1480–1483. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.005>.
- [101] V. Gauthier-Brunet, T. Cabioch, P. Chartier, M. Jaouen, S. Dubois, Reaction synthesis of layered ternary Ti₂AlC ceramic, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.039>.
- [102] R. Chen, H. Fang, X. Chen, Y. Su, H. Ding, J. Guo, H. Fu, Formation of TiC/Ti₂AlC and $\alpha_2+\gamma$ in in-situ TiAl composites with different solidification paths, *Intermetallics.* 81 (2017) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.02.025>.
- [103] X.-J. Song, H.-Z. Cui, N. Hou, N. Wei, Y. Han, J. Tian, Q. Song, Lamellar structure and effect of Ti₂AlC on properties of prepared in-situ TiAl matrix composites, *Ceram. Int.* 42 (2016) 13586–13592. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.152>.
- [104] X. Song, H. Cui, Y. Han, N. Hou, N. Wei, L. Ding, Q. Song, Effect of carbon reactant on microstructures and mechanical properties of TiAl/Ti₂AlC composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 684 (2017) 406–412. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.069>.
- [105] H. Nagayama, R. Ramaseshan, H. Mabuchi, H. Tsuda, T. Matsui, K. Morii, Microstructure and Mechanical Properties of L12-(Al, Cr)₃Ti/TiB₂+Ti₂AlC Composites Produced by Reactive Arc-Melting, *Mater. Trans. JIM.* 41 (2000) 1064–1067. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1064>.
- [106] D. Zhu, L. Liu, D. Dong, X. Wang, Y. Liu, Z. Chen, Z. Wei, Microstructure and compression behavior of in-situ synthesized Ti₂AlC reinforced Ti-48Al-2Cr alloy with carbon nanotubes addition, *J. Alloys Compd.* 862 (2021) 158646. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158646>.
- [107] A. Kakitsuji, J. Ramkumar, J. Kinose, H. Mabuchi, H. Tsuda, K. Morii, Synthesis of TiAl(Cr)/Ti₂AlC Composites by Reactive Arc-Melting, *Mater. Trans.* 43 (2002) 2589–2592. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2589>.
- [108] S.V. Slepsov, A.A. Bondar, V.T. Witusiewicz, U. Hecht, B. Hallstedt, V.M. Petyukh, O.I. Dovbenko, T.Ya. Velikanova, Cocrystallization of Max-Phases in the Ti–Al–C System, *Powder Metall. Met. Ceram.* 54 (2015) 471–481. <https://doi.org/10.1007/s11106-015-9738-z>.
- [109] N.F. Gao, J.T. Li, D. Zhang, Y. Miyamoto, Rapid synthesis of dense Ti₃SiC₂ by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2365–2370. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00021-3).
- [110] W.B. Zhou, B.C. Mei, J.Q. Zhu, X.L. Hong, Rapid synthesis of Ti₂AlC by spark plasma sintering technique, *Mater. Lett.* 59 (2005) 131–134. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.052>.
- [111] G. Jeong, G. Baek, T.F. Zhang, K.H. Kim, K. Kim, H.I. Shin, M.-C. Kang, MAX-phase Ti₂AlC ceramics: syntheses, properties and feasibility of applications in micro electrical discharge machining, *J. Ceram. Process. Res.* 17 (2016) 1116–1122.
- [112] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G.D. Sorarù, Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1805–1837. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>.
- [113] G. Fritz, B. Raabe, Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V. Die Thermische Zersetzung von Si(CH₃)₄ und Si(C₂H₅)₄, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 286 (1956) 149–167. <https://doi.org/10.1002/zaac.19562860307>.
- [114] F.W. Ainger, J.M. Herbert, *Special ceramics*, Heywood Lond. 168 (1960).
- [115] P.G. Chantrell, P. Popper, *Special Ceramics*, Ed Popper P Acad. Press N. Y. (1965) 87.



Références bibliographiques

- [116] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsuzawa, Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor, *Nature*. 273 (1978) 525–527.
- [117] W. Verbeek, Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride, Google Patents, 1974.
- [118] P. Greil, Polymer Derived Engineering Ceramics, *Adv. Eng. Mater.* 2 (2000) 339–348. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200006\)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200006)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K).
- [119] S. Bernard, K. Ayadi, M.-P. Berthet, F. Chassagneux, D. Cornu, J.-M. Letoffe, P. Miele, Evolution of structural features and mechanical properties during the conversion of poly[(methylamino)borazine] fibers into boron nitride fibers, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1803–1810. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.01.004>.
- [120] H. Termoss, M. Bechelany, B. Toury, A. Brioude, S. Bernard, D. Cornu, P. Miele, Shaping potentialities of aluminum nitride polymeric precursors: Preparation of thin coatings and 1D nanostructures in liquid phase, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 857–861. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.006>.
- [121] P. Toutois, P. Miele, S. Jacques, D. Cornu, S. Bernard, Structural and Mechanical Behavior of Boron Nitride Fibers Derived from Poly[(Methylamino)Borazine] Precursors: Optimization of the Curing and Pyrolysis Procedures, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 42–49. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00685.x>.
- [122] M.J. MacLachlan, A.J. Lough, W.E. Geiger, I. Manners, Synthesis, Structures, and Properties of Strained Spirocyclic [1]Sila- and [1]Germaferrocenophanes and Tetraferrocenylsilane, *Organometallics*. 17 (1998) 1873–1883. <https://doi.org/10.1021/om971071i>.
- [123] R. Melcher, P. Cromme, M. Scheffler, P. Greil, Centrifugal Casting of Thin-Walled Ceramic Tubes from Preceramic Polymers, *J Am Ceram Soc.* 86 (2003) 1211–3.
- [124] P. Cromme, M. Scheffler, P. Greil, Ceramic Tapes from Preceramic Polymers, *Adv Eng Mater.* 4 (2002) 873–7.
- [125] Y.-W. Kim, J.-H. Eom, C. Wang, C.B. Park, Processing of Porous Silicon Carbide Ceramics from Carbon-Filled Polysiloxane by Extrusion and Carbothermal Reduction, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1361–4.
- [126] A.R. Bunsell, A. Piant, A Review of the Development of Three Generations of Small Diameter Silicon Carbide Fibres, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 823–39.
- [127] O. Goerke, E. Feike, T. Heine, A. Trampert, H. Schubert, Ceramic Coatings Processed by Spraying of Siloxane Precursors (Polymer-Spraying), *J Eur Ceram Soc.* 24 (2004) 2141–7.
- [128] P. Colombo, T.E. Paulson, C.G. Pantano, Synthesis of Silicon Carbide Thin Films With Polycarbosilane (PCS), *J Am Ceram Soc.* 80 (1997) 2333–40.
- [129] L. Yongming, Z. Zhimin, X. Caihong, M. Xuening, Polycarbosilane derived Ti₃SiC₂, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3570–3572. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.03.057>.
- [130] J. Yang, S. Dong, Y. Ding, Z. Wang, H. Zhou, B. Lu, Fabrication of High-Purity Ti₃SiC₂ Powders by an In Situ Reaction of Polycarbosilane and Metal Titanium, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2117–2120. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03672.x>.
- [131] J. Yang, X. Zhang, Z. Wang, P. He, L. Gao, S. Dong, Fabrication of Ti₃SiC₂ powders using TiH₂ as the source of Ti, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3509–3512. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.037>.
- [132] Y. Luo, Z. Zheng, X. Mei, J. Hu, C. Xu, Synthesis and phase evolution of Si–C–Ti powder derived from poly(methylsilaacetylene) and Ti, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4232–4234. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.056>.
- [133] V. Proust, M.C. Bechelany, R. Ghisleni, M.-F. Beaufort, P. Miele, S. Bernard, Polymer-derived Si-C-Ti systems: From titanium nanoparticle-filled polycarbosilanes to dense monolithic multi-

- phase components with high hardness, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 3671–3679. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.023>.
- [134] V. Vijay, J. T., S. K. J., A Study on the Precursor System for Ti–Al–C MAX Phase, *Trans. Indian Natl. Acad. Eng.* 6 (2021) 87–93. <https://doi.org/10.1007/s41403-020-00181-z>.
- [135] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 , *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- [136] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*. 306 (2004) 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [137] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351–355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>.
- [138] S. Ghosh, W. Bao, D.L. Nika, S. Subrina, E.P. Pokatilov, C.N. Lau, A.A. Balandin, Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene, *Nat. Mater.* 9 (2010) 555–558. <https://doi.org/10.1038/nmat2753>.
- [139] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*. 321 (2008) 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
- [140] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 , *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- [141] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. Barsoum, Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *ACS Nano*. 6 (2012) 1322–31. <https://doi.org/10.1021/nn204153h>.
- [142] A. Iqbal, J. Hong, T.Y. Ko, C.M. Koo, Improving oxidation stability of 2D MXenes: synthesis, storage media, and conditions, *Nano Converg.* 8 (2021) 9. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00259-6>.
- [143] M. Naguib, J. Halim, Jun lu, K. Cook, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. Barsoum, New Two-Dimensional Niobium and Vanadium Carbides as Promising Materials for Li-Ion Batteries., *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013). <https://doi.org/10.1021/ja405735d>.
- [144] B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, B. Hosler, L. Hultman, P. Kent, Y. Gogotsi, M. Barsoum, Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes), *ACS Nano*. 9 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b03591>.
- [145] M. Magnuson, M. Mattesini, Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory, *Thin Solid Films*. 621 (2017) 108–130. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.005>.
- [146] M. Alhabeab, K. Maleski, T.S. Mathis, A. Sarycheva, C.B. Hatter, S. Uzun, A. Levitt, Y. Gogotsi, Selective Etching of Silicon from Ti_3SiC_2 (MAX) To Obtain 2D Titanium Carbide (MXene), *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 5444–5448. <https://doi.org/10.1002/anie.201802232>.
- [147] J. Halim, S. Kota, M.R. Lukatskaya, M. Naguib, M.-Q. Zhao, E.J. Moon, J. Pitock, J. Nanda, S.J. May, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene), *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 3118–3127. <https://doi.org/10.1002/adfm.201505328>.
- [148] J. Zhou, X. Zha, F.Y. Chen, Q. Ye, P. Eklund, S. Du, Q. Huang, A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al_3C_3 from Nanolaminated $Zr_3Al_3C_5$, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 5008–5013. <https://doi.org/10.1002/anie.201510432>.



Références bibliographiques

- [149] J. Zhou, X. Zha, X. Zhou, F. Chen, G. Gao, S. Wang, C. Shen, T. Chen, C. Zhi, P. Eklund, S. Du, J. Xue, W. Shi, Z. Chai, Q. Huang, Synthesis and Electrochemical Properties of Two-Dimensional Hafnium Carbide, *ACS Nano*. 11 (2017) 3841–3850. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00030>.
- [150] J. Zhu, E. Ha, G. Zhao, Y. Zhou, D. Huang, G. Yue, L. Hu, N. Sun, Y. Wang, L.Y.S. Lee, C. Xu, K.-Y. Wong, D. Astruc, P. Zhao, Recent advance in MXenes: A promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption, *Coord. Chem. Rev.* 352 (2017) 306–327. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.012>.
- [151] J. Halim, M. Lukatskaya, K. Cook, Jun lu, C. R Smith, L.-Å. Näslund, S. May, L. Hultman, Y. Gogotsi, P. Eklund, M. Barsoum, Transparent Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films, *Chem. Mater. Publ. Am. Chem. Soc.* 26 (2014) 2374–2381. <https://doi.org/10.1021/cm500641a>.
- [152] F. Liu, A. Zhou, J. Chen, J. Jia, W. Zhou, L. Wang, Q. Hu, Preparation of Ti₃C₂ and Ti₂C MXenes by fluoride salts etching and methane adsorptive properties, *Appl. Surf. Sci.* 416 (2017) 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.239>.
- [153] G. Ying, A.D. Dillon, A.T. Fafarman, M.W. Barsoum, Transparent, conductive solution processed spincoated 2D Ti₂CT_x (MXene) films, *Mater. Res. Lett.* 5 (2017) 391–398. <https://doi.org/10.1080/21663831.2017.1296043>.
- [154] M. Alhabeb, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x MXene), *Chem. Mater.* 29 (2017) 7633–7644. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>.
- [155] M. Ghidui, M.R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance, *Nature*. 516 (2014) 78–81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>.
- [156] K. Maleski, C.E. Shuck, A.T. Fafarman, Y. Gogotsi, The Broad Chromatic Range of Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *Adv. Opt. Mater.* 9 (2021) 2001563. <https://doi.org/10.1002/adom.202001563>.
- [157] K. Maleski, V.N. Mochalin, Y. Gogotsi, Dispersions of Two-Dimensional Titanium Carbide MXene in Organic Solvents, *Chem. Mater.* 29 (2017). <https://nano.materials.drexel.edu/wp-content/papercite-data/pdf/495.pdf>.
- [158] S. Huang, V.N. Mochalin, Hydrolysis of 2D Transition-Metal Carbides (MXenes) in Colloidal Solutions, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 1958–1966. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02890>.
- [159] Q. Tang, Z. Zhou, P. Shen, Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of Ti₃C₂ and Ti₃C₂X₂ (X = F, OH) Monolayer, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 16909–16. <https://doi.org/10.1021/ja308463r>.
- [160] Y. Xie, Y. Dall’Agnese, M. Naguib, Y. Gogotsi, M. Barsoum, H. L Zhuang, P. Kent, Prediction and Characterization of MXene Nanosheet Anodes for Non-Lithium-Ion Batteries, *ACS Nano*. 8 (2014). <https://doi.org/10.1021/nn503921j>.
- [161] D. Er, J. Li, M. Naguib, M. Barsoum, Y. Gogotsi, V. B. Shenoy, MXenes as High Capacity Electrode Materials for Metal (Li, Na, K, Ca)-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2013). <https://doi.org/10.1021/am501144q>.
- [162] E. Yang, H. Ji, J. Kim, H. Kim, Y. Jung, Exploring the possibilities of two-dimensional transition metal carbides as anode materials for sodium batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* PCCP. 17 (2015). <https://doi.org/10.1039/c4cp05140h>.
- [163] M. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. Ren, Y. Dall’Agnese, P. Rozier, P. Louis Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. Barsoum, Y. Gogotsi, Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide, *Science*. 341 (2013) 1502–5. <https://doi.org/10.1126/science.1241488>.



- [164] Y. Liu, H. Du, X. Zhang, Y. Yaxiong, M. Gao, H. Pan, Superior catalytic activity derived from two-dimensional Ti₃C₂ precursor towards the hydrogen storage reaction of magnesium hydride, *Chem Commun.* 52 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5CC08801A>.
- [165] Q. Hu, D. Sun, Q. Wu, H. Wang, L. Wang, B. Liu, A. Zhou, J. He, MXene: A New Family of Promising Hydrogen Storage Medium, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 14253–14260. <https://doi.org/10.1021/jp409585v>.
- [166] X. Xie, S. Chen, W. Ding, Y. Nie, Z. Wei, An Extraordinarily Stable Catalyst: Pt NPs Supported on Two-Dimensional Ti₃C₂X₂ (X = OH, F) Nanosheets for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Commun. Camb. Engl.* 49 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3cc44428g>.
- [167] G. Liu, J. Zou, Q. Tang, X. Yang, Y. Zhang, Q. Zhang, W. Huang, P. Chen, J. Shao, X. Dong, Surface Modified Ti₃C₂ MXene Nanosheets for Tumor Targeting Photothermal/Photodynamic/Chemo Synergistic Therapy, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 40077–40086. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13421>.
- [168] Z. Huang, X. Cui, S. Li, J. Wei, P. Li, Y. Wang, C.-S. Lee, Two-dimensional MXene-based materials for photothermal therapy, *Nanophotonics.* 9 (2020) 2233–2249. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0571>.
- [169] H. Lin, X. Wang, L. Yu, Y. Chen, J. Shi, Two-Dimensional Ultrathin MXene Ceramic Nanosheets for Photothermal Conversion, *Nano Lett.* 17 (2017) 384–391. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04339>.
- [170] X. Han, J. Huang, H. Lin, Z. Wang, P. Li, Y. Chen, 2D Ultrathin MXene-Based Drug-Delivery Nanoplatfrom for Synergistic Photothermal Ablation and Chemotherapy of Cancer, *Adv. Healthc. Mater.* 7 (2018) 1701394. <https://doi.org/10.1002/adhm.201701394>.
- [171] V. Mauchamp, M. Bugnet, E.P. Bellido, G.A. Botton, P. Moreau, D. Magne, M. Naguib, T. Cabioch, M.W. Barsoum, Enhanced and tunable surface plasmons in two-dimensional Ti₃C₂ stacks: Electronic structure versus boundary effects, *Phys. Rev. B.* 89 (2014) 235428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.235428>.
- [172] A. Lipatov, H. Lu, M. Alhabeab, B. Anasori, A. Gruverman, Y. Gogotsi, A. Sinitskii, Elastic properties of 2D Ti₃C₂T_x MXene monolayers and bilayers, *Sci. Adv.* 4 (2018) eaat0491. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0491>.
- [173] MXene Ti₃C₂: An Effective 2D Light-to-Heat Conversion Material | *ACS Nano*, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b08415> (accessed July 30, 2021).
- [174] P. Salles, D. Pinto, K. Hantanasirisakul, K. Maleski, C.E. Shuck, Y. Gogotsi, Electrochromic Effect in Titanium Carbide MXene Thin Films Produced by Dip-Coating, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1809223. <https://doi.org/10.1002/adfm.201809223>.
- [175] A. Lipatov, M. Alhabeab, H. Lu, S. Zhao, M.J. Loes, N.S. Vorobeva, Y. Dall’Agnese, Y. Gao, A. Gruverman, Y. Gogotsi, A. Sinitskii, Electrical and Elastic Properties of Individual Single-Layer Nb₄C₃T_x MXene Flakes, *Adv. Electron. Mater.* 6 (2020) 1901382. <https://doi.org/10.1002/aelm.201901382>.
- [176] M. Naguib, V.N. Mochalin, M. Barsoum, Y. Gogotsi, MXenes: a new family of two-dimensional materials, *Adv Mater.* 26 (2013) 992–1005.
- [177] B.C. Wyatt, S.K. Nemani, B. Anasori, 2D transition metal carbides (MXenes) in metal and ceramic matrix composites, *Nano Converg.* 8 (2021) 16. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00266-7>.
- [178] J. Hu, S. Li, J. Zhang, Q. Chang, W. Yu, Y. Zhou, Mechanical properties and frictional resistance of Al composites reinforced with Ti₃C₂T MXene, *Chin. Chem. Lett.* 31 (2020) 996–999. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.09.004>.
- [179] W. Zhou, Z. Zhou, Y. Fan, N. Nomura, Significant strengthening effect in few-layered MXene-reinforced Al matrix composites, *Mater. Res. Lett.* 9 (2021) 148–154. <https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1861120>.

Références bibliographiques

- [180] S.I. Xiao-Yang, C. Fan-Yan, D. Qi-Huang, D.U. Shi-Yu, H. Qing, Preparation and Property of MXene/Copper Alloy Composites, *J. Inorg. Mater.* 33 (2018) 603. <https://doi.org/10.15541/jim20170297>.
- [181] M. Fei, R. Lin, Y. Lu, X. Zhang, R. Bian, J. Cheng, P. Luo, C. Xu, D. Cai, MXene-reinforced alumina ceramic composites, *Ceram. Int.* 43 (2017) 17206–17210. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.202>.
- [182] B.C. Wyatt, S.K. Nemani, K. Desai, H. Kaur, B. Zhang, B. Anasori, High-temperature stability and phase transformations of titanium carbide (Ti₃C₂T_x) MXene, *J. Phys. Condens. Matter.* 33 (2021) 224002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abe793>.
- [183] L. Lutterotti, MAUD: Materials Analysis Using Diffraction, 2017. <http://maud.radiographema.eu/>.
- [184] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [185] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 447–452. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0).
- [186] F. Girgsdies, Powder X-ray Diffraction: Phase Analysis and Pattern Fitting, (2013). http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departement/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2013_2014/f_rank_girgsdies__phase_analysis_and_structure_refinement__131129.pdf.
- [187] G. Henderson, D. Neuville, R. Downs, Spectroscopic Methods in Mineralogy and Material Sciences, De Gruyter, Berlin, Boston, 2014. <https://doi.org/10.1515/9781614517863>.
- [188] H.R. Wenk, S. Matthies, L. Lutterotti, Texture Analysis from Diffraction Spectra, *Mater. Sci. Forum.* 157–162 (1994) 473–480. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.157-162.473>.
- [189] S. Matthies, L. Lutterotti, H.-R. Wenk, Advances in Texture Analysis from Diffraction Spectra, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 31–42. <https://doi.org/10.1107/S0021889896006851>.
- [190] T. Thomas, C.R. Bowen, Effect of particle size on the formation of Ti₂AlC using combustion synthesis, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4150–4157. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.088>.
- [191] H. Laadoua, Impact de l'utilisation de polycarbosilane dans l'élaboration de composites ZrC/SiC par frittage SPS, phdthesis, Université de Limoges, 2019. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02477632> (accessed April 13, 2021).
- [192] G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren, Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering, *Scr. Mater.* 60 (2009) 164–167. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.09.027>.
- [193] G.P. Bei, V. Gauthier-Brunet, C. Tromas, S. Dubois, Synthesis, Characterization, and Intrinsic Hardness of Layered Nanolaminate Ti₃AlC₂ and Ti₃Al_{0.8}Sn_{0.2}C₂ Solid Solution, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 102–107. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04846.x>.
- [194] M. Ge, X. Wang, G. Li, C. Lu, J. Zhang, R. Tu, Synthesis of Cr₂AlC from Elemental Powders with Modified Pressureless Spark Plasma Sintering, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed.* 34 (2019) 287–292. <https://doi.org/10.1007/s11595-019-2048-4>.
- [195] A.K. Baev, Specific Intermolecular Interactions of Element-Organic Compounds, Springer International Publishing, Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-08563-0>.
- [196] S. Vitalev, A. Baev, Thermodynamic vaporization and association of trimethylaluminum, *Russ J Izv Vischich Ucheb Zaved Chem Chem Technol.* 36 (1993) 36–40.
- [197] A. Baev, S. Vitalev, Thermodynamic vaporization and association of triethylaluminium, *Vesti Akad. Navuk Belarusii.* 2 (1989) 58–63.



- [198] B. Champagne, D.H. Mosley, J.G. Fripiat, Jean-Marie André, A. Bernard, S. Bettonville, P. François, A. Momtaz, Dimerization versus complexation of triethylaluminum and diethylaluminum chloride: an ab initio determination of structures, energies of formation, and vibrational spectra, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 454 (1998) 149–159. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(98\)00285-1](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00285-1).
- [199] F.N. Tebbe, G.W. Parshall, G.S. Reddy, Olefin homologation with titanium methylene compounds, (1978) 3.
- [200] L.V. Parfenova, T.V. Berestova, I.V. Molchankina, L.M. Khalilov, R.J. Whitby, U.M. Dzhemilev, Stereocontrolled monoalkylation of mixed-ring complex CpCp'ZrCl₂ (Cp' = 1-neomenthyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) by lithium, magnesium and aluminum alkyls, *J. Organomet. Chem.* 726 (2013) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.12.004>.
- [201] K. Kozak, Influence of elaboration conditions on the thermomechanical behavior of MAX phases, These de doctorat, Limoges, 2019. <https://www.theses.fr/2019LIMO0047> (accessed May 20, 2021).
- [202] W.K. Pang, I.M. Low, B.H. O'Connor, V.K. Peterson, A.J. Studer, J.P. Palmquist, In situ diffraction study of thermal decomposition in Maxthal Ti₂AlC, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 172–176. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.019>.
- [203] E. Kisi, E. Wu, J. Zobec, J. Forrester, D. Riley, Inter-conversion of Mn+1AX_n phases in the Ti-Al-C system, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1912–1916. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01710.x>.
- [204] T. Lapauw, K. Lambrinou, T. Cabioc'h, J. Halim, J. Lu, A. Pesach, O. Rivin, O. Ozeri, E.N. Caspi, L. Hultman, P. Eklund, J. Rosén, M.W. Barsoum, J. Vleugels, Synthesis of the new MAX phase Zr₂AlC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1847–1853. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.044>.
- [205] T. Lapauw, B. Tunca, D. Potashnikov, A. Pesach, O. Ozeri, J. Vleugels, K. Lambrinou, The double solid solution (Zr, Nb)₂(Al, Sn)C MAX phase: a steric stability approach, *Sci. Rep.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31271-2>.
- [206] T. Thomas, C.R. Bowen, Effect of particle size on the formation of Ti₂AlC using combustion synthesis, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4150–4157. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.088>.
- [207] P. Wang, B. Mei, X. Hong, J. Zhu, W. Zhou, Fabrication of Ti₂AlC by spark plasma sintering from elemental powders and thermodynamics analysis of Ti-Al-C system, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed.* 22 (2007) 325–328. <https://doi.org/10.1007/s11595-006-2325-x>.
- [208] T. Lapauw, J. Halim, J. Lu, T. Cabioc'h, L. Hultman, M.W. Barsoum, K. Lambrinou, J. Vleugels, Synthesis of the novel Zr₃AlC₂ MAX phase, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 943–947. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.011>.
- [209] W.B. Zhou, B.C. Mei, J.Q. Zhu, X.L. Hong, Rapid synthesis of Ti₂AlC by spark plasma sintering technique, *Mater. Lett.* 59 (2005) 131–134. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.052>.
- [210] Y. Song, Y. Li, Z. Zhou, Y. Lai, Y. Ye, A multi-field coupled FEM model for one-step-forming process of spark plasma sintering considering local densification of powder material, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5645–5656. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5515-7>.
- [211] A. Desouky, K. Moon, S. Kassegne, K. Morsi, Green Compact Temperature Evolution during Current-Activated Tip-Based Sintering (CATS) of Nickel, *Metals.* 3 (2013) 178–187. <https://doi.org/10.3390/met3020178>.
- [212] J.R. Groza, A. Zavaliangos, Sintering activation by external electrical field, *Mater. Sci. Eng. A.* 287 (2000) 171–177. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00771-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00771-1).
- [213] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali, Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN, and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}, *Metall. Mater. Trans. A.* 31 (2000) 1857–1865. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0243-3>.

- [214] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase), Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss. 94 (1963) 672–676. <https://doi.org/10.1007/BF00913068>.
- [215] M.A. Hadi, U. Monira, A. Chroneos, S.H. Naqib, A.K.M.A. Islam, N. Kelaidis, R.V. Vovk, Phase stability and physical properties of (Zr1-Nb)2AlC MAX phases, J. Phys. Chem. Solids. 132 (2019) 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.04.010>.
- [216] H. Nowotny, P. Rogl, J.C. Schuster, Structural chemistry of complex carbides and related compounds, J. Solid State Chem. 44 (1982) 126–133. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90409-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90409-1).
- [217] X. He, Y. Bai, C. Zhu, Y. Sun, M. Li, M.W. Barsoum, General trends in the structural, electronic and elastic properties of the M3AlC2 phases (M=transition metal): A first-principle study, Comput. Mater. Sci. 49 (2010) 691–698. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.06.012>.
- [218] T. Lapauw, B. Tunca, T. Cabioch, J. Lu, P.O.Å. Persson, K. Lambrinou, J. Vleugels, Synthesis of MAX Phases in the Hf–Al–C System, Inorg. Chem. 55 (2016) 10922–10927. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01398>.
- [219] B. Daoudi, A. Yakoubi, L. Beldi, B. Bouhaf, Full-potential electronic structure of Hf2AlC and Hf2AlN, Acta Mater. 55 (2007) 4161–4165. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.03.011>.
- [220] R. Lucas, C. Davis, W.J. Clegg, D. Pizon, F. Babonneau, S. Foucaud, G. Antou, A. Maitre, Elaboration of ZrC–SiC composites by spark plasma sintering using polymer-derived ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 15703. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.093>.
- [221] R. Lucas, D. Pizon, E. Laborde, G. Trolliard, S. Foucaud, A. Maitre, A simple route for organic covalent grafting onto zirconium carbide particles, Appl. Surf. Sci. 287 (2013) 411. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.170>.
- [222] D. Pizon, R. Lucas, S. Foucaud, A. Maitre, ZrC SiC Materials from the Polymer-Derived Ceramics Route, Adv. Eng. Mater. 13 (2011) 599. <https://doi.org/10.1002/adem.201000336>.
- [223] F. Bouzat, G. Darsy, S. Foucaud, R. Lucas, Group 4 Metal-Containing Polymers: An Overview, (2016). <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1091775>.
- [224] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, A crystallizable organometallic complex containing titanium and aluminum, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 2975–2976. <https://doi.org/10.1021/ja01568a083>.
- [225] Z. Yu, L. Yang, J. Zhan, C. Zhou, H. Min, Q. Zheng, H. Xia, Preparation, cross-linking and ceramization of AHPCS/Cp2ZrCl2 hybrid precursors for SiC/ZrC/C composites, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 1291–1298. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.015>.
- [226] A.M. Tsirlin, G.I. Shcherbakova, E.K. Florina, N.A. Popova, S.P. Gubin, E.M. Moroz, R. Riedel, E. Kroke, M. Steen, Nano-structured metal-containing polymer precursors for high temperature non-oxide ceramics and ceramic fibers—syntheses, pyrolyses and properties, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 2577–2585. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00119-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00119-X).
- [227] P. Amorós, D. Beltrán, C. Guillem, J. Latorre, Synthesis and Characterization of SiC/MC/C Ceramics (M = Ti, Zr, Hf) Starting from Totally Non-oxidic Precursors, Chem. Mater. 14 (2002) 1585–1590. <https://doi.org/10.1021/cm011200s>.
- [228] F. Bouzat, Elaboration des composites SiC/ZrC par synthèse organométallique et par différentes voies de pyrolyse, Thèse de doctorat, Limoges, 2015. <http://www.theses.fr/2015LIMO0130> (accessed November 30, 2021).
- [229] F. Bouzat, R. Lucas, Y. Leconte, S. Foucaud, Y. Champavier, C.C. Diogo, F. Babonneau, Formation of ZrC–SiC Composites from the Molecular Scale through the Synthesis of Multielement Polymers, Materials. 14 (2021) 3901. <https://doi.org/10.3390/ma14143901>.



- [230] H. Li, Y. Gou, S. Chen, H. Wang, Preparation and properties of a novel precursor-derived Zr-C-B-N composite ceramic via zirconocene and borazine, *Ceram. Int.* 44 (2018) 4097–4104. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.208>.
- [231] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen, *Angew. Chem.* 67 (1955) 426–426. <https://doi.org/10.1002/ange.19550671610>.
- [232] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, Crystalline high polymers of α -olefins, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 1708–1710. <https://doi.org/10.1021/ja01611a109>.
- [233] D.S. Breslow, N.R. Newburg, Bis-(cyclopentadienyl)-titanium Dichloride-Alkylaluminum Complexes as Soluble Catalysts for the Polymerization of Ethylene 1,2, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 81–86. <https://doi.org/10.1021/ja01510a018>.
- [234] L.M. Khalilov, L.V. Parfenova, S.V. Rusakov, A.G. Ibragimov, U.M. Dzhemilev, Synthesis and conversions of metallocycles. 22. NMR studies of the mechanism of Cp₂ZrCl₂-catalyzed cycloaluminum of olefins with triethylaluminum to form aluminacyclopentanes, *Russ. Chem. Bull.* 49 (2000) 2051–2058. <https://doi.org/10.1023/A:1009536328369>.
- [235] E. Negishi, D.Y. Kondakov, D. Choueiry, K. Kasai, T. Takahashi, Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium-Catalyzed Carboalumination of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometalation Processes Involving C–H Activation, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9577–9588. <https://doi.org/10.1021/ja9538039>.
- [236] J.V. Alemán, A.V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R.G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R.F.T. Stepto, Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007), *Pure Appl. Chem.* 79 (2007) 1801–1829. <https://doi.org/10.1351/pac200779101801>.
- [237] M. Balestrat, Élaboration et caractérisation d'objets massifs nanocomposites base carbure de silicium comme absorbeurs solaires, Université de Limoges, 2019.
- [238] M. Hamming, Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds - 1st Edition, (1972). <https://www.elsevier.com/books/interpretation-of-mass-spectra-of-organic-compounds/hamming/978-0-12-322150-6> (accessed January 31, 2022).
- [239] F.W. McLafferty, F. Tureček, Interpretation Of Mass Spectra, University Science Books, 1993.
- [240] C. Johnston, The Wiley / NBS Registry of Mass Spectral Data, Volumes 1-7 (McLafferty, Fred W.; Stauffer, Douglas B.), *J. Chem. Educ.* 66 (1989) A256. <https://doi.org/10.1021/ed066pA256.3>.
- [241] Fragment Finder, (n.d.). <https://www.colby.edu/chemistry/PChem/Fragment.html> (accessed January 31, 2022).
- [242] Soulié-Ziakovic, Bases de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), (2016).
- [243] J.H. Davis, H.-N. Sun, D. Redfield, G.D. Stucky, The proton and carbon NMR spectra of alkyl-substituted titanocene and zirconocene dichlorides, *J. Magn. Reson.* 1969. 37 (1980) 441–448. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(80\)90049-9](https://doi.org/10.1016/0022-2364(80)90049-9).
- [244] L.B. Belykh, T.V. Goremyka, A.V. Rokhin, Y.Y. Titova, V.A. Umanets, F.K. Schmidt, Reactions of Pd b-Diketonate Complexes with Triethylaluminium, 31 (2005) 6.
- [245] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist, *Organometallics.* 29 (2010) 2176–2179. <https://doi.org/10.1021/om100106e>.
- [246] I. Tritto, M.C. Sacchi, P. Locatelli, S.X. Li, Low-temperature ¹H and ¹³C NMR investigation of trimethylaluminium contained in methylaluminumoxane cocatalyst for metallocene-based catalysts



Références bibliographiques

- in olefin polymerization, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 1537–1544. <https://doi.org/10.1002/macp.1996.021970429>.
- [247] J.A. Dean, N.A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, 1999.
- [248] F. Réjasse, Etude de la réactivité des dioxydes métalliques du groupe IVb en présence de carbone par une approche (micro)-structurale : Application à la modélisation des diagrammes de phases ternaires Me-C-O (où Me = Ti, Zr, Hf), Thèse de doctorat, Limoges, 2015. <http://theses.fr/2015LIMO0099> (accessed November 15, 2021).
- [249] R.C. Garvie, The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1238–1243. <https://doi.org/10.1021/j100888a024>.
- [250] I. Tritto, S. Li, M.C. Sacchi, G. Zannoni, Proton and carbon-13 NMR spectroscopic study of titanium metallocene-aluminoxane catalysts for olefin polymerizations, *Macromolecules.* 26 (1993) 7111–7115. <https://doi.org/10.1021/ma00078a001>.
- [251] W. Kaminsky, H. Sinn, Methylaluminoxane: Key Component for New Polymerization Catalysts, in: W. Kaminsky (Ed.), *Polyolefins 50 Years Ziegler Natta II Polyolefins Met. Single-Site Catal.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013: pp. 1–28. https://doi.org/10.1007/12_2013_226.
- [252] K.C. Ott, E.J.M. De Boer, R.H. Grubbs, An investigation of the reaction of bis(cyclopentadienyl)titanium dichlorides with trimethylaluminum. Mechanism of an α -hydrogen abstraction reaction, *Organometallics.* 3 (1984) 223–230. <https://doi.org/10.1021/om00080a010>.
- [253] M. Alhabeab, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x MXene), *Chem. Mater.* 29 (2017) 7633–7644. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>.
- [254] K. Maleski, C.E. Shuck, A.T. Fafarman, Y. Gogotsi, The Broad Chromatic Range of Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *Adv. Opt. Mater.* n/a (2021) 2001563. <https://doi.org/10.1002/adom.202001563>.
- [255] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *ACS Nano.* 6 (2012) 1322–1331. <https://doi.org/10.1021/nn204153h>.
- [256] J. Li, Y. Du, C. Huo, S. Wang, C. Cui, Thermal stability of two-dimensional Ti₂C nanosheets, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2631–2635. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.070>.
- [257] A. Heidarpour, H. Aghamohammadi, S. Ghasemi, Structural and morphological characterization of the layered carbide-derived-carbon nanostructures obtained by HF etching of Ti₂AlC, *Synth. Met.* 267 (2020) 116478. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116478>.
- [258] M. Naguib, V. Presser, N. Lane, D. Tallman, Y. Gogotsi, J. Lu, L. Hultman, M.W. Barsoum, Synthesis of a new nanocrystalline titanium aluminum fluoride phase by reaction of Ti₂AlC with hydrofluoric acid, *RSC Adv.* 1 (2011) 1493–1499. <https://doi.org/10.1039/C1RA00390A>.
- [259] Characterization of MXenes at every step, from their precursors to single flakes and assembled films, *Prog. Mater. Sci.* (2020) 100757. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100757>.
- [260] M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials, *Adv. Mater.* 26 (2014) 992–1005. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>.
- [261] J.X. Li, Y.L. Du, C. Cui, Synthesis and Structural Characterization of Ti₂C Nanosheets, *Mater. Sci. Forum.* 833 (2015) 44–47. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.833.44>.
- [262] F. Liu, A. Zhou, J. Chen, J. Jia, W. Zhou, L. Wang, Q. Hu, Preparation of Ti₃C₂ and Ti₂C MXenes by fluoride salts etching and methane adsorptive properties, *Appl. Surf. Sci.* 416 (2017) 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.239>.



- [263] F. Liu, A. Zhou, J. Chen, H. Zhang, J. Cao, L. Wang, Q. Hu, Preparation and methane adsorption of two-dimensional carbide Ti₂C, *Adsorption*. 22 (2016) 915–922. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9795-8>.
- [264] M. Seredych, C.E. Shuck, D. Pinto, M. Alhabeab, E. Precetti, G. Deyscher, B. Anasori, N. Kurra, Y. Gogotsi, High-Temperature Behavior and Surface Chemistry of Carbide MXenes Studied by Thermal Analysis, *Chem. Mater.* 31 (2019) 3324–3332. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00397>.
- [265] G. Graziano, Comment on “The Mechanism of Hydrophobic Solvation Depends on Solute Radius” *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 1326, *J. Phys. Chem. B - J PHYS CHEM B*. 105 (2001). <https://doi.org/10.1021/jp002710x>.
- [266] J.P. Hirth, J. Lothe, T. Mura, Theory of dislocations, *J. Appl. Mech.* 50 (1983) 476.
- [267] J. Morgiel, J. Lis, R. Pampuch, Microstructure of Ti₃SiC₂-based ceramics, *Mater Lett.* 27 (1996) 85–89.
- [268] L. Farber, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, T. El-Raghy, I. Levin, Dislocations and stacking faults in Ti₃SiC₂, *J Am Ceram Soc.* 81 (1998) 1677–1681.
- [269] L. Farber, I. Levin, M.W. Barsoum, HRTEM study of a low-angle boundary in plastically deformed Ti₃SiC₂, *Philos Mag Lett.* 79 (1999) 163.
- [270] S. Wilgens, Étude de la plasticité du monocristal de phase MAX par déformation aux petites échelles, Université de Poitiers, 2016. <http://theses.univ-poitiers.fr/notice/view/57492> (accessed July 20, 2021).
- [271] C. Tromas, P. Villechaise, V. Gauthier-Brunet, S. Dubios, Slip line analysis around nanoindentation imprints in Ti₃SnC₂: a new insight into plasticity of MAX-phase material, *Philos Mag.* 91 (2011) 1265–1275.
- [272] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Room-temperature ductile carbides, *Met. Mater Trans A.* 30 (1999) 363-369,.
- [273] Z.-M. Sun, A. Murugaiah, T. Zhen, A. Zhou, M.W. Barsoum, Microstructure and mechanical properties of porous Ti₃SiC₂, *Acta Mater.* 53 (2005) 4359–4366.
- [274] M.W. Barsoum, L. Farber, T. El-Raghy, Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of Ti₃SiC₂, *Metall. Mater. Trans. A.* 30 (1999) 1727–1738. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0172-z>.
- [275] E. Orowan, A type of plastic deformation new in metals, *Nature.* 149 (1942) 643-644,.
- [276] C.S. Barrett, J.B. Hess, Structure and nature of kink bands in zinc, *Trans Am Inst Min Met. Eng.* 185 (1949) 599-606,.
- [277] F.C. Frank, A.N. Stroh, On the theory of kinking, *Proc Phys Soc Lond.* 65 (1952) 811–821.
- [278] M.W. Barsoum, T. Zhen, S.R. Kalidindi, M. Radovic, A. Murugaiah, Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti₃SiC₂ to 1 GPa, *Nat. Mater.* 2 (2003) 107–111. <https://doi.org/10.1038/nmat814>.
- [279] M.W. Barsoum, M. Radovic, Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 (2011) 195–227. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448>.
- [280] M.W. Barsoum, A. Murugaiah, S.R. Kalidindi, T. Zhen, Kinking nonlinear elastic solids, nanoindentations, and geology, *Phys Rev Lett.* 92 (2004) 255508,.
- [281] M.W. Barsoum, T. Zhen, A. Zhou, S. Basu, S.R. Kalidindi, Microscale modeling of kinking nonlinear elastic solids, *Phys Rev B.* 71 (2005) 134101,.
- [282] B. Poon, L. Ponson, J. Zhao, G. Ravichandran, Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials, *J. Mech. Phys. Solids.* 59 (2011) 2238–2257. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2011.03.012>.



Références bibliographiques

- [283] M.L. Kachanov, A microcrack model of rock inelasticity part I: Frictional sliding on microcracks, *Mech Mater.* 1 (1982) 19–27. [https://doi.org/10.1016/0167-6636\(82\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0167-6636(82)90021-7).
- [284] M. Kachanov, Effective Elastic Properties of Cracked Solids: Critical Review of Some Basic Concepts, *Appl Mech Rev.* 45 (1992) 304–335. <https://doi.org/10.1115/1.3119761>.
- [285] B.R. Lawn, D.B. Marshall, Nonlinear stress-strain curves for solids containing closed cracks with friction, *J Mech Phys Solids.* 46 (1998) 85–113. <https://doi.org/10.1016/S0022->.
- [286] N.G. Jones, C. Humphrey, L.D. Connor, O. Wilhelmsson, L. Hultman, H.J. Stone, F. Giuliani, W.J. Clegg, On the relevance of kinking to reversible hysteresis in MAX phases, *Acta Mater.* 69 (2014) 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.045>.
- [287] A. Guitton, S. Van Petegem, C. Tromas, A. Joulain, H. Van Swygenhoven, L. Thilly, Effect of microstructure anisotropy on the deformation of MAX polycrystals studied by in-situ compression combined with neutron diffraction, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 241910. <https://doi.org/10.1063/1.4884601>.
- [288] J. Bauschinger, Ueber die veraenderung der elastizitätsgrenze und des elastizitaetsmoduls verschiedener metalle bauschinger, *Zivilingenieur.* (1881) 289–348.
- [289] X. Wang, Y. Zhou, Solid–liquid reaction synthesis of layered machinable Ti₃AlC₂ ceramic, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 455–460. <https://doi.org/10.1039/B108685E>.
- [290] J.X. Chen, Methods of strengthening layered machinable ternary ceramic Ti₃AlC₂, PhD thesis, Inst. Met. Res., CAS, p 102, 2005.
- [291] Z.M. Sun, Z.F. Zhang, Shear fracture behavior of Ti₃SiC₂ induced by compression at temperatures below 1000°C, *Mater. Sci. Eng. A.* 408 (2005) 64–71,.
- [292] M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, S.M. Wiederhorn, W.E. Luecke, Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti₃SiC₂ in tension, *Acta Mater.* 50 (2002) 1297–1306. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00424-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00424-4).
- [293] A. Guitton, A. Joulain, L. Thilly, C. Tromas, Evidence of dislocation cross-slip in MAX phase deformed at high temperature, *Sci. Rep.* 4 (2014) 6358. <https://doi.org/10.1038/srep06358>.
- [294] D.T. Wan, Y.C. Zhou, Y.W. Bao, C.K. Yan, In situ reaction synthesis and characterization of Ti₃Si(Al)C₂/SiC composites, *Ceram. Int.* 32 (2006) 883–890. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.07.004>.
- [295] K. Kozak, M.M. Bućko, L. Chlubny, J. Lis, G. Antou, T. Chotard, Influence of composition and grain size on the damage evolution in MAX phases investigated by acoustic emission, *Mater. Sci. Eng. A.* 743 (2019) 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.063>.
- [296] A.G. Zhou, M.W. Barsoum, S. Basu, S.R. Kalidindi, T. El-Raghy, Incipient and regular kink bands in fully dense and 10vol.% porous Ti₂AlC, *Acta Mater.* 54 (2006) 1631–1639. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.035>.
- [297] K. Kozak, A. Dosi, M.M. Bućko, L. Chlubny, J. Lis, G. Antou, T. Chotard, Investigation of the mechanical behavior of MAX phases by acoustic emission technique, *Mater. Sci. Eng. A.* 707 (2017) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.030>.
- [298] C. Payan, O. Abraham, V. Garnier, 2 - Ultrasonic Methods, in: J.-P. Balayssac, V. Garnier (Eds.), *Non-Destr. Test. Eval. Civ. Eng. Struct.*, Elsevier, 2018: pp. 21–85. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-229-8.50002-9>.
- [299] S. Timoshenko, J.N. Goodier, *Theory of Elasticity*, 3rd. edition, Mc Graw Hill, New York, 1956.
- [300] P.J. Shull, *Nondestructive Evaluation: Theory, Techniques, and Applications*, 2002. <https://www.routledge.com/Nondestructive-Evaluation-Theory-Techniques-and-Applications/Shull/p/book/9780824788728> (accessed January 2, 2022).



- [301] C.B. Scruby, An introduction to acoustic emission, *J. Phys. [E]*. 20 (1987) 946–953. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/20/8/001>.
- [302] AFNOR, Norme NF EN 1330-9, (2017). <https://cobaz-afnor-org.ezproxy.unilim.fr/notice/norme/nf-en-1330-9/FA060458?rechercheID=4819515&searchIndex=1&activeTab=all> (accessed January 17, 2022).
- [303] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Layered Machinable and Electrically Conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ Ceramics: a Review, *J. Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 385–416. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60064-3](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60064-3).
- [304] Y. Jian, Z. Huang, J. Xing, L. Sun, Y. Liu, P. Gao, Phase stability, mechanical properties and electronic structures of TiAl binary compounds by first principles calculations, *Mater. Chem. Phys.* 221 (2019) 311–321. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.055>.
- [305] J.D. Hettinger, S.E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M₂AlC (M=Ti, Cr, Nb, and V), *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 115120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115120>.
- [306] M. Radovic, M.W. Barsoum, A. Ganguly, T. Zhen, P. Finkel, S.R. Kalidindi, E. Lara-Curzio, On the elastic properties and mechanical damping of Ti₃SiC₂, Ti₃GeC₂, Ti₃Si_{0.5}Al_{0.5}C₂ and Ti₂AlC in the 300–1573K temperature range, *Acta Mater.* 54 (2006) 2757–2767. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.019>.
- [307] E. Török, A.J. Perry, L. Chollet, W.D. Sproul, Young's modulus of TiN, TiC, ZrN and HfN, *Thin Solid Films.* 153 (1987) 37–43. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90167-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90167-2).
- [308] J.L. Chermant, Contribution à l'étude du carbure de titane : réactions de formation et propriétés mécaniques, *Rev. Int. Hautes Températures Réfract.* 6 (1969) 299.
- [309] H.M. Tensi, The Kaiser-effect and its scientific background, (n.d.) 16.





Synthèse, frittage et étude du comportement mécanique endommageable de phases MAX - Ablation chimique vers la formation de phases MXènes

Les phases MAX sont des carbures ou nitrures de métaux de transition, présentant une microstructure caractéristique en feuillets. Ces matériaux originaux combinent des propriétés typiques des céramiques, telles qu'une rigidité élevée et un caractère réfractaire, avec des particularités retrouvées usuellement chez les métaux, comme une bonne conduction électrique et thermique ainsi que la faculté à être usinées facilement. Certaines phases, contenant de l'aluminium, sont résistantes à l'oxydation, par la formation à leur surface d'une couche dense et adhérente d' Al_2O_3 . Ces propriétés en font des matériaux avec un fort potentiel pour des applications en milieux exigeants, notamment dans le domaine des transports. Les phases Ti_2AlC , Zr_2AlC et Hf_2AlC ont été sélectionnées dans ces travaux et synthétisées par fusion à l'arc, frittage naturel et Spark Plasma Sintering (SPS) à partir d'un mélange pulvérulent. L'utilisation de précurseurs précéramiques liquides, menant à une céramique après traitement thermique, a également été envisagée. Les phases MAX peuvent également être ablatées avec des composés fluorés pour extraire l'aluminium de la structure et obtenir des MXènes. Le protocole menant à la phase Ti_2C à partir d'une solution d'acide fluorhydrique (HF) et d'un mélange HCl/LiF a été ajusté. Enfin les propriétés mécaniques étonnantes des phases MAX (Ti_2AlC et Ti_3AlC_2) ont été observées. Celles-ci sont capables de dissiper de l'énergie par l'endommagement de la microstructure lors de la sollicitation mécanique, ce qui se traduit par un comportement non-linéaire de la réponse du matériau. L'influence de la proportion de phase MAX ainsi que de la présence de porosité a été étudiée.

Mots-clés : Phases MAX carbures, stœchiométrie 211, fusion à l'arc, SPS, frittage naturel, précurseurs précéramiques, élaboration de MXènes, propriétés mécaniques

Synthesis, sintering and study of the resilient mechanical behaviour of MAX phases – Chemical etching toward the formation of MXene phases

MAX phases are transition metal carbides or nitrides, with a characteristic layered microstructure. These original materials combine properties typical of ceramics, such as a high rigidity and a refractoriness, with particularities found usually in metals, alike a good thermal and electrical conductivity as well as the possibility to be easily machined. Some phases, containing aluminium, show oxidation resistance, with the formation of a dense and adherent layer of Al_2O_3 on their surface. These properties give them high potential for applications in demanding environments, particularly in the transport sector. In this work, Ti_2AlC , Zr_2AlC and Hf_2AlC phases were selected and synthesized by arc melting, pressureless sintering and Spark Plasma Sintering (SPS) from a powder mixture. The use of liquid preceramic precursors, which yield the ceramic after thermal treatment, was also examined. MAX phases can also be chemically etched with fluorinated compounds, to remove the aluminium and form MXene phases. The operating procedure, leading to the Ti_2C phase, from a hydrofluoric acid (HF) solution and a HCl/LiF mixture, was adjusted. Finally, the unusual mechanical properties of MAX phases (Ti_2AlC and Ti_3AlC_2) were observed. They are capable of dissipating energy by damaging their microstructure under mechanical stress, resulting in a non-linear behaviour. The influence of MAX phase proportion as well as porosity presence was studied.

Keywords : Carbide MAX phases, 211 stoichiometry, arc melting, SPS, pressureless sintering, Polymer-derived Ceramics, MXene elaboration, mechanical properties

